

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-245525

(43)Date of publication of application : 19.09.1997

(51)Int.CI. H01B 3/00  
 C01G 23/00  
 C01G 25/00  
 C01G 29/00  
 C01G 33/00  
 C01G 35/00  
 C01G 37/00  
 C01G 39/00  
 C01G 41/00  
 C01G 49/00  
 C01G 51/00  
 G01J 5/02  
 H01B 5/14

(21)Application number : 08-055772

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 13.03.1996

(72)Inventor : NAMATAME TOSHIHIDE  
 SUZUKI TAKAAKI  
 OISHI TOMOJI  
 TAKAHASHI KEN  
 MAEDA KUNIHIRO

## (54) FERROELECTRIC SUBSTANCE ELEMENT AND MANUFACTURE THEREOF

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To arbitrarily give a lattice distortion so as to have large spontaneous polarization and a small resist field, by using a ferroelectric substance thin film of perovskite structure, and substituting an element of different ion radius.

SOLUTION: A crystal structure of ferroelectric substance thin film of stratified structure superposing six single lattices of perovskite structure is constituted by using an element Bi in site A, element Sr in site B and element Ta in site C. That is, by combining an element of different ion radius with sites A, B constituting a crystal lattice and site C generating polarization in the ferroelectric substance of perovskite structure, an arbitrary large distortion is given to the crystal lattice. As a result, a ferroelectric substance thin film having high spontaneous polarization and small resist field can be utilized as a ferroelectric substance element of structure interposed by an electrode.



## LEGAL STATUS

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-245525

(43)公開日 平成9年(1997)9月19日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H 01 B 3/00			H 01 B 3/00	F
C 01 G 23/00			C 01 G 23/00	
25/00			25/00	
29/00			29/00	
33/00			33/00	

審査請求 未請求 請求項の数42 O.L (全24頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平8-55772	(71)出願人	000005108 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地
(22)出願日	平成8年(1996)3月13日	(72)発明者	生田目 優秀 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内
		(72)発明者	鈴木 孝明 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内
		(72)発明者	大石 知司 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内
		(74)代理人	弁理士 小川 勝男
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 強誘電体素子とその製造方法

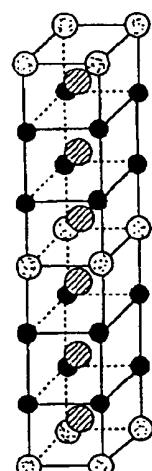
(57)【要約】

【課題】ペロブスカイト構造の強誘電体薄膜を用いて、高いP<sub>r</sub>および小さなE<sub>c</sub>を持つ集積度の高い強誘電体素子を提供する。

【解決手段】ペロブスカイト構造の強誘電体薄膜で、結晶格子を構成するA, Bサイト、分極を発生するCサイトにイオン半径の異なる元素を組み合わせることで結晶格子に任意の大きな歪みを与え、その結果高い自発分極および小さな抗電界を有する強誘電体薄膜を電極で挟んだ構造の強誘電体素子として活用することができる。

【効果】読み出しおよび書き込みを検出する高集積度な強誘電体素子、メモリーセルを実現できること。

図 1



(AO)<sub>2</sub>+(B<sub>2</sub>C<sub>3</sub>O<sub>10</sub>)<sub>2</sub>-の結晶構造

● A

■ B

◎ C

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】上部電極と強誘電体薄膜と下部電極とを有する強誘電体素子であって、該強誘電体薄膜がペロブス  $(AO)^{2+}(By_{-1}CyO_{3y+1})^{2-}$

A=Ti, Hg, Ce, Y, Pr, Nd, Pm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu  
B=Bi, Pb, Ca, Sr, Baの少なくとも1種以上

C=Ti, Nb, Ta, W, Mo, Fe, Co, Cr, Zrのなくとも1種以上

$(AO)^{2+}(By_{-1}CyO_{3y+1})^{2-}$

A=La, Sm

B=Bi, Ca, Sr, Baの少なくとも1種以上

C=Ti, Nb, Ta, W, Mo, Fe, Co, Cr, Zrの少なくとも1種以上

y=2, 3, 4, 5

$(PbO)^{2+}(By_{-1}CyO_{3y+1})^{2-}$

B=Ca, Sr, Baの少なくとも1種以上

C=Ti, Nb, Ta, W, Mo, Fe, Co, Cr, Zrの少なくとも1種以上

y=2, 3, 4, 5

なる組成を有することを特徴とする強誘電体素子。

【請求項4】請求項1から3のいずれかに記載の強誘電体薄膜が、下部電極に対して(100)配向、または(010)配向をしていることを特徴とする強誘電体薄膜。

【請求項5】請求項1から3のいずれかに記載の該強誘電体薄膜が、下部電極に対して(110)配向をしていることを特徴とする強誘電体薄膜。

【請求項6】請求項1から3のいずれかに記載の該強誘電体薄膜が、下部電極に対して(001)配向をしていることを特徴とする強誘電体薄膜。

【請求項7】請求項1から3のいずれかに記載の該強誘電体薄膜が、下部電極に対してc軸が45°傾いた配向をしていることを特徴とする強誘電体薄膜。

$(Bi_{2-x}AxO_2)^{2+}(By_{-1}CyO_{3y+1})^{2-}$

…(化1)

カイト構造であり、かつ

【化1】

…(化1)

y=2, 3, 4, 5

なる組成を有することを特徴とする強誘電体素子。

【請求項2】上部電極と強誘電体薄膜と該下部電極とを有する強誘電体素子であって、該強誘電体薄膜がペロブスカイト構造であり、かつ

【化2】

…(化2)

なる組成を有することを特徴とする強誘電体素子。

【請求項3】上部電極と強誘電体薄膜と該下部電極とを有する強誘電体素子であって、該強誘電体薄膜がペロブスカイト構造であり、かつ

【化3】

…(化3)

【請求項8】請求項4に記載の該下部電極に対して(100)配向、または(010)配向の強誘電体薄膜の割合が70%以上であることを特徴とする強誘電体薄膜。

【請求項9】請求項5に記載の該下部電極に対して(110)配向の強誘電体薄膜の割合が80%以上であることを特徴とする強誘電体薄膜。

【請求項10】請求項6に記載の該下部電極に対して(001)配向の強誘電体薄膜の割合が70%以上であることを特徴とする強誘電体薄膜。

【請求項11】請求項7に記載の該下部電極に対してc軸が45°傾いた配向の強誘電体薄膜の割合が90%以上であることを特徴とする強誘電体薄膜。

【請求項12】上部電極と強誘電体薄膜と下部電極からなる強誘電体素子にあって、該強誘電体薄膜がペロブスカイト構造であり、かつ

【化4】

…(化4)

y=1, 2, 3, 4, 5

なる組成を有することを特徴とする強誘電体素子。

【請求項13】上部電極と強誘電体薄膜と下部電極を有する強誘電体素子であって、該強誘電体薄膜がペロブスカイト構造であり、かつ

【化5】

…(化5)

なる組成を有することを特徴とする強誘電体素子。

【請求項14】請求項12あるいは13に記載の該強誘電体薄膜が、下部電極に対して(100)配向、または(010)配向をしていることを特徴とする強誘電体薄膜。

【請求項15】請求項12あるいは13に記載の該強誘電体薄膜が、下部電極に対して(110)配向をしていることを特徴とする強誘電体薄膜。

A=Ti, Hg, Sb, As

B=Bi, Pb, Ca, Sr, Ba, Y, 希土類元素の少なくとも1種以上

C=Ti, Nb, Ta, W, Mo, Fe, Co, Cr, Zrの少なくとも1種以上

0 < x < 2

$(Bi_{2-x}Pb_xO_2)^{2+}(By_{-1}CyO_{3y+1})^{2-}$

B=Bi, Pb, Ca, Sr, Ba, Y, 希土類元素の少なくとも1種以上

C=Ti, Nb, Ta, W, Mo, Fe, Co, Cr, Zrの少なくとも1種あるいはTi, Nb, Ta, W, Mo, Co, Crの少なくとも2種以上

0 < x < 2

y=1, 2, 3, 4, 5

【請求項16】請求項12あるいは13に記載の該強誘電体薄膜が、下部電極に対してc軸が45°傾いた配向をしていることを特徴とする強誘電体薄膜。

【請求項17】請求項14に記載の該下部電極に対して(100)配向、または(010)配向の強誘電体薄膜の割合が70%以上であることを特徴とする強誘電体薄膜。

【請求項18】請求項15に記載の該下部電極に対して(110)配向の強誘電体薄膜の割合が80%以上であることを特徴とする強誘電体薄膜。

【請求項19】請求項16に記載の該下部電極に対してc軸が45°傾いた配向の強誘電体薄膜の割合が90%以上であることを特徴とする強誘電体薄膜。

【請求項20】強誘電体薄膜の両側に電極を具備したプレーナー型構造の強誘電体素子であって、該強誘電体薄膜がペロブスカイト構造であり、かつ請求項1から3のいずれかに記載の該強誘電体薄膜の幅が0.3μm以下であることを特徴とする強誘電体素子。

【請求項21】強誘電体薄膜の両側に電極を具備したプレーナー型構造の強誘電体素子であって、該強誘電体薄膜がペロブスカイト構造であり、かつ、請求項12あるいは13に記載の組成であり、かつ、該強誘電体薄膜の幅が0.3μm以下であることを特徴とする強誘電体素子。

【請求項22】請求項1, 2, 3, 12あるいは13のいずれかに記載の該下部電極が、下地基板から金属、单一元素の導電性酸化物、ペロブスカイト構造の導電性酸化物で構成されており、かつ前記導電性酸化物が特定の面で配向していることを特徴とする下部電極。

【請求項23】請求項1, 2, 3, 12あるいは13のいずれかに記載の該上部電極が、強誘電体薄膜と接する層からペロブスカイト構造の導電性酸化物、金属またはペロブスカイト構造の導電性酸化物、单一元素からなる導電性酸化物、金属の順で構成されていることを特徴とする上部電極。

【請求項24】請求項20あるいは21に記載の該強誘電体薄膜の両側に具備した電極は、強誘電体薄膜と接する側が必ず单一元素からなる導電性酸化物またはペロブスカイト構造の導電性酸化物で構成されていることを特徴とする電極。

【請求項25】請求項22あるいは23に記載の該金属が、Pt, Au, Al, Ni, Cr, Ti, Mo, Wの少なくとも1種の金属であることを特徴とする金属。

【請求項26】請求項22, 23あるいは、24のいずれかに記載の单一元素からなる導電性酸化物が、Ti, V, Eu, Cr, Mo, W, Ph, Os, Ir, Pt, Re, Ru, Snの少なくとも1種の酸化物であり、かつ抵抗率が1mΩ·cm以下であることを特徴とする導電性酸化物。

【請求項27】請求項22, 23あるいは、24のいず

れかに記載のペロブスカイト構造の導電性酸化物が、ReO<sub>3</sub>, SrReO<sub>3</sub>, BaReO<sub>3</sub>, LaTiO<sub>3</sub>, SrVO<sub>3</sub>, CaCrO<sub>3</sub>, SrCrO<sub>3</sub>, SrFeO<sub>3</sub>, La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CoO<sub>3</sub> (0 < x < 0.5), LaNiO<sub>3</sub>, CaRuO<sub>3</sub>, SrRuO<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub>, BaPbO<sub>3</sub>の少なくとも1つを有するペロブスカイトであり、かつ抵抗率が1mΩ·cm以下であることを特徴とする導電性酸化物。

【請求項28】スパッタリング法により雰囲気を酸素と不活性ガスの混合ガスとして、かつ形成する温度が650℃以下で強誘電体薄膜を形成することを特徴とする強誘電体薄膜の製造方法。

【請求項29】レーザ蒸着法により雰囲気を酸素あるいは励起した酸素として、かつ形成する温度が650℃以下で強誘電体薄膜を形成することを特徴とする強誘電体薄膜の製造方法。

【請求項30】MOCVD法により雰囲気を酸素と不活性ガスの混合ガスとして、かつ形成する温度が650℃以下で強誘電体薄膜を形成することを特徴とする強誘電体薄膜の製造方法。

【請求項31】金属アルコキシドあるいは有機酸塩を出発原料としたスピノコート法により、常圧で、かつ形成する温度が650℃以下で強誘電体薄膜を形成することを特徴とする強誘電体薄膜の製造方法。

【請求項32】金属アルコキシドあるいは有機酸塩を出発原料としたディップコート法により、常圧で、かつ形成する温度が650℃以下で強誘電体薄膜を形成することを特徴とする強誘電体薄膜の製造方法。

【請求項33】請求項31あるいは32に記載の金属アルコキシドあるいは有機酸塩を出発原料としたスピノコート法あるいはディップコート法による強誘電体薄膜の製造方法であって、紫外領域の光を照射しながら強誘電体薄膜を形成することを特徴とする強誘電体薄膜の製造方法。

【請求項34】請求項1, 2, 3, 12あるいは13のいずれかに記載の該上部電極が、透明な導電性酸化物で構成されていることを特徴とする上部電極。

【請求項35】請求項20あるいは21に記載の強誘電体薄膜の両側に具備した電極において、少なくとも一方の側の電極が透明な導電性酸化物で構成されていることを特徴とする電極。

【請求項36】請求項34あるいは35に記載の透明な導電性酸化物が、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, ZnO, ITO (In-Sn-O), ATO (SbドープしたSn), FTO (FドープしたSn), CTO (Cd-Sn-O)の少なくとも1つを有する酸化物であり、かつ抵抗率が1mΩ·cm以下であり、かつ可視領域での透過率が80%以上であることを特徴とする透明な導電性酸化物。

【請求項37】請求項1, 2, 3, 12あるいは13の

いすれかに記載の該強誘電体素子が、半導体電界効果トランジスタのゲート上に形成されていることを特徴とする強誘電体メモリーセル。

【請求項38】請求項1, 2, 3, 12あるいは13のいすれかに記載の該強誘電体素子が、半導体MOS部をキャパシターとして形成されていることを特徴とする強誘電体メモリーセル。

【請求項39】請求項20あるいは29のいすれかに記載の該強誘電体素子が、半導体MOS部のキャパシターとして形成されていることを特徴とする強誘電体メモリーセル。

【請求項40】請求項1, 2, 3, 12あるいは13のいすれかに記載の該強誘電体薄膜を焦電型赤外線センサーとして用いることを特徴とする赤外線センサー。

【請求項41】請求項34あるいは35のいすれかに記載の透明な導電性酸化物を電極に用いた強誘電体素子を具備したことを特徴とする光応答システム。

【請求項42】請求項37あるいは38のいすれかに記載の該強誘電体メモリーセルを非接触型読みだしままたは書き込みメモリーとして用いることを特徴とするメモリー。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、不揮発性を利用したFRAM、焦電効果を用いた赤外線センサー、記憶素子、通信部品として広範な応用を有する強誘電体素子、そのメモリーセルおよびその製造方法に関する。

##### 【0002】

【従来の技術】半導体メモリーとしては、電源オフ時でもデータが保持される不揮発性を利用したROM(Read Only Memory)があるが、書き換え回数が制限されたり、スピードが遅いなどの問題点も含んでいる。また、この他にデータの高速書き換えに特徴を持っているRAM(Random Access Memory)がある。特に強誘電体を用いたFRAMは、極性の異なる二つの残留分極を利用することにより、不揮発性と同時に書き換え回数も10<sup>10</sup>～10<sup>12</sup>回と非常に優れている。さらに、書き換えのスピードもμs以下と非常に高速であり、次世代の理想的メモリーとして注目されている。

【0003】このようなFRAMの大容量化、不揮発性化、高速化を実現するための開発がなされている。しかし、書き込み回数の増加に伴って強誘電体の自発分極(P<sub>r</sub>)が低下するといった膜疲労が大きな問題点として生じた。大容量化、耐久化には、(1)大きな自発分極(P<sub>r</sub>)を持つ強誘電体材料の採用、(2)膜疲労に強い強誘電体材料の採用が良く知られている。これらの材料としては、ペロブスカイト構造の酸化物が広く利用されている。このうち、結晶構造がペロブスカイト構造の单一格子であるPZT(Pb(Zr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>)O<sub>3</sub>)は、大きなP<sub>r</sub>を持ち、さらにP<sub>r</sub>に結晶の異方性がないこと

が知られている。この材料を用いたダイオード構造の不揮発性メモリ動作として使用する例が、インターナショナル・エレクトロン・デバイス・ミーティング・テクニカル・ダイジェスト1989年255頁(IEEE IEDM Tech. Dig. : 255-256, 1989)で行われている。また、ペロブスカイト構造の単一格子が複数個重なった結晶構造であるBi層状強誘電体のSrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>が知られている。この材料については、P<sub>r</sub>がc軸と垂直方向にのみ示す結晶の異方性を持っている。また、P<sub>r</sub>値も必ずしも大きくないが、膜疲労特性に優れているために、この材料を用いた例が、特許WO93/12542, PCT/US92/10627で開示されている。

##### 【0004】

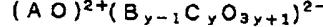
【発明が解決しようとする課題】しかしながら上記従来技術においては、更に集積度を上昇させる上で必要不可欠な高い自発分極(P<sub>r</sub>)、低い抗電界(E<sub>c</sub>)を有し、かつ耐疲労特性に優れた強誘電体材料が提供されていなかった。上記結晶構造がペロブスカイト構造の単一格子であるPZT(Pb(Zr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>)O<sub>3</sub>)を用いたメモリーでは、高集積化に伴い動作電圧の低下が目標とされている。メモリーの動作電圧は強誘電体薄膜の膜厚と上記抗電界の積に比例する。このために、動作電圧の低下には、強誘電体薄膜の膜厚を100nm以下に薄膜化するプロセス制御が検討されている。ただし、上記従来技術における薄膜化では、強誘電体薄膜と金属電極の界面での元素の拡散反応により遷移層が形成され、そのため自発分極が低下、抗電界が増大する膜疲労の問題があった。これは、酸化物の強誘電体(PZT)と金属の電極(Pt)が接しているために、界面を介してPZTの酸素がPtへ拡散することに起因している。このために、電界を反転させて行う書き込み回数は大きく制限されている。

【0005】また、上記従来技術におけるペロブスカイト構造の単一格子が複数個重なった結晶構造であるBi層状強誘電体は、金属電極との界面で酸素の拡散がないために遷移層の形成が抑制され耐膜疲労特性に優れている。しかし、自発分極は小さく、しかも電界をc軸と平行に印加した場合には分極がc軸と垂直方向にのみ示す結晶の異方性を強く持つ問題点があった。これは、前記Bi層状強誘電体の結晶構造において、二層からなるBi-O層のブロッキング層のために自発分極を起こすTa元素が結晶の対称性のためにc軸方向では相反する方向に分極するためである。また、前記Bi層状強誘電体の結晶成長は、c軸と垂直方向に優先成長する。このために、上記従来技術の上部電極/強誘電体/下部電極の構造では、無配向な下部電極に非晶質のBi層状強誘電体を作製し、急速加熱プロセスを経ることで結晶方位のランダムな結晶を成長させる(配向度60%以下)。このうち、電界の印加方向に対してc軸が垂直なBi層状

強誘電体の結晶のみが分極として働くために、実際に有効な結晶が50%と非効率であった。さらに、上記從来技術の電極がPt, Al, Au, Ni等の金属のため、光に対する透光性が悪く、光応答システム用の素子としては不向きである。

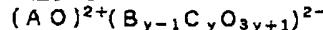
【0006】本発明は、上記の問題点を解決するためになされたものであって、ペロブスカイト構造で自発分極を抑制する二層のブロッキング層のない結晶構造を有する結晶の異方性のない強誘電体薄膜、この強誘電体薄膜を上下、あるいは左右の電極で挟んだ強誘電体素子およびその強誘電体メモリーセル、該強誘電体素子の製造方法を提供することにある。

【0007】本発明の他の目的は、二層のブロッキング層を含むペロブスカイト構造において、イオン半径の異なる元素を置き換えることで任意に格子歪みを与えて大きな自発分極を有し、かつ小さな抗電界の強誘電体薄



【0011】A=Ti, Hg, Ce, Y, Pr, Nd, Pm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu  
B=Bi, Pb, Ca, Sr, Baからなる少なくとも1種以上

C=Ti, Nb, Ta, W, Mo, Fe, Co, Cr, Zrからなる少なくとも1種以上



【0014】A=La, Sm  
B=Bi, Ca, Sr, Baからなる少なくとも1種以上  
C=Ti, Nb, Ta, W, Mo, Fe, Co, Cr, Zrからなる少なくとも1種以上  
y=2, 3, 4, 5



【0017】B=Ca, Sr, Baからなる少なくとも1種以上  
C=Ti, Nb, Ta, W, Mo, Fe, Co, Cr, Zrからなる少なくとも1種以上  
y=2, 3, 4, 5

なる化学構造式で表わされていることを特徴とする。

【0018】また本発明においては、上記強誘電体薄膜で高い自発分極を得るために、下部電極に対して(100)配向、または(010)配向、または(110)配向、または(001)配向、またはc軸が45°傾いた配向をしていることを特徴とする。

【0019】また本発明においては、強誘電体素子として有効な自発分極を得るために、上記下部電極に対して(100)配向、または(010)配向の強誘電体薄膜の割合が70%以上であることを特徴とする。

【0020】さらに本発明においては、強誘電体素子として有効な自発分極を得るために、上記下部電極に対して(110)配向の強誘電体薄膜の割合が80%以上で

膜、この強誘電体薄膜を上下、あるいは左右の電極で挟んだ強誘電体素子、該強誘電体素子の製造方法を提供することを目的とする。

【0008】さらに本発明においては、上記強誘電体薄膜と接する電極には導電性酸化物を用いることで遷移層を抑制し、耐疲労特性に優れた強誘電体素子、該強誘電体素子の製造方法を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、第1の強誘電体素子は、上部電極と強誘電体薄膜と下部電極からなる構成であり、強誘電体薄膜がペロブスカイト構造の单一格子が複数個重なった層状の結晶構造であり、かつブロッキング層が一層である

【0010】

【化6】

… (化6)

y=2, 3, 4, 5

なる化学構造式で表わされていることを特徴とする。

【0012】また上記層状ペロブスカイト構造であり、かつブロッキング層が一層である強誘電体薄膜が、

【0013】

【化7】

… (化7)

なる化学構造式で表わされていることを特徴とする。

【0015】さらに上記層状ペロブスカイト構造であり、かつブロッキング層が一層である強誘電体薄膜が、

【0016】

【化8】

… (化8)

あることを特徴とする。

【0021】さらに本発明においては、強誘電体素子として有効な自発分極を得るために、上記下部電極に対して(001)配向の強誘電体薄膜の割合が70%以上であることを特徴とする。

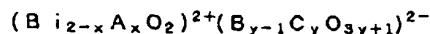
【0022】さらに本発明においては、強誘電体素子として有効な自発分極を得るために、上記下部電極に対してc軸が45°傾いた配向の強誘電体薄膜の割合が90%以上であることを特徴とする。

【0023】本発明の第2の強誘電体素子は、上部電極と強誘電体薄膜と下部電極からなる構成であり、強誘電体薄膜がペロブスカイト構造であり、かつ二層のブロッキング層であるBi-O層のBiサイトをイオン半径の異なる元素(Ti, Hg, Sb, As)で必ず置き換えた

【0024】

【化9】

9



… (化9)

【0025】 A=Ti, Hg, Sb, As  
 B=Bi, Pb, Ca, Sr, Ba, Y, 希土類元素からなる少なくとも1種以上  
 C=Ti, Nb, Ta, W, Mo, Fe, Co, Cr, Zrからなる少なくとも1種以上  
 $0 < x < 2$   
 $y = 1, 2, 3, 4, 5$   
 $(Bi_{2-x}Pb_xO_2)^{2+}(By_{-1}C_yO_{3y+1})^{2-}$

【0028】 B=Bi, Pb, Ca, Sr, Ba, Y, 希土類元素からなる少なくとも1種以上  
 C=Ti, Nb, Ta, W, Mo, Fe, Co, Cr, Zrからなる少なくとも1種あるいはTi, Nb, Ta, W, Mo, Co, Crからなる少なくとも2種以上  
 $0 < x < 2$   
 $y = 1, 2, 3, 4, 5$

なる化学構造式で表わされていることを特徴とする。

【0029】 また本発明においては、上記強誘電体薄膜の分極軸が二層のブロッキング層のためにc軸より垂直に±5度傾いた方向にあることを考え、高い自発分極を得るために、下部電極に対して強誘電体薄膜を(100)配向、または(010)配向、または(110)配向、またはc軸が45°傾いた配向をさせることを特徴とする。

【0030】 また本発明においては、強誘電体素子として有効な自発分極を得るために、上記下部電極に対して(100)配向、または(010)配向の強誘電体薄膜の割合が70%以上であることを特徴とする。

【0031】 さらに本発明においては、強誘電体素子として有効な自発分極を得るために、上記下部電極に対して(110)配向の強誘電体薄膜の割合が80%以上であることを特徴とする。

【0032】 さらに本発明においては、強誘電体素子として有効な自発分極を得るために、上記下部電極に対してc軸が45°傾いた配向の強誘電体薄膜の割合が90%以上であることを特徴とする。

【0033】 本発明の第3の強誘電体素子は、強誘電体薄膜の両側に電極を具備したプレーナー型構造であり、しかも強誘電体薄膜が本発明の第1の強誘電体素子で示された化学構造式で表わされた層状ペロブスカイト構造で、かつ抗電界が100kV/cmオーダーであることを考えて抗電圧3V以下の低電圧のために強誘電体薄膜の幅を0.3μm以下にすることを特徴とする。

【0034】 また本発明においては、高い自発分極を得るために、本発明の第1の強誘電体薄膜では下地基板に対して(100)配向、または(010)配向、または(001)配向、または(110)配向、またはc軸が45°傾いた配向していることを特徴とする。

【0035】 また本発明においては、強誘電体素子として有効な自発分極を得るために、上記下部電極に対して

10

なる化学構造式で表わされていることを特徴とする。

【0026】 また上記ペロブスカイト構造である強誘電体薄膜において、ブロッキング層であるBi-O層のBiサイトをイオン半径の異なるPb元素を必ず置き換えた

【0027】

【化10】

… (化10)

【0028】 (100)配向、または(010)配向の強誘電体薄膜の割合が70%以上であることを特徴とする。

【0036】 さらに本発明においては、強誘電体素子として有効な自発分極を得るために、上記下部電極に対して(110)配向の強誘電体薄膜の割合が80%以上であることを特徴とする。

【0037】 さらに本発明においては、強誘電体素子として有効な自発分極を得るために、上記下部電極に対して(001)配向の強誘電体薄膜の割合が70%以上であることを特徴とする。

【0038】 さらに本発明においては、強誘電体素子として有効な自発分極を得るために、上記下部電極に対してc軸が45°傾いた配向の強誘電体薄膜の割合が90%以上であることを特徴とする。

【0039】 本発明の第4の強誘電体素子は、強誘電体薄膜の両側に電極を具備したプレーナー型構造であり、しかも強誘電体薄膜が本発明の第2の強誘電体素子で示された化学構造式で表わされた二層のブロッキング層を有するペロブスカイト構造で、かつ抗電界が100kV/cmオーダーであることを考えて抗電圧3V以下の低電圧のために強誘電体薄膜の幅を0.3μm以下にすることを特徴とする。

【0040】 また本発明においては、高い自発分極を得るために、本発明の第2の強誘電体薄膜では下地基板に対して(100)配向、または(010)配向、または(001)配向、または(110)配向、またはc軸が45°傾いた配向していることを特徴とする。

【0041】 また本発明においては、強誘電体素子として有効な自発分極を得るために、上記下部電極に対して(100)配向、または(010)配向の強誘電体薄膜の割合が70%以上であることを特徴とする。

【0042】 さらに本発明においては、強誘電体素子として有効な自発分極を得るために、上記下部電極に対して(110)配向の強誘電体薄膜の割合が80%以上であることを特徴とする。

【0043】 さらに本発明においては、強誘電体素子として有効な自発分極を得るために、上記下部電極に対して(001)配向の強誘電体薄膜の割合が70%以上であることを特徴とする。

【0044】 さらに本発明においては、強誘電体素子として有効な自発分極を得るために、上記下部電極に対し

50

てc軸が45°傾いた配向の強誘電体薄膜の割合が90%以上であることを特徴とする。

【0045】本発明においては、強誘電体薄膜から電極への酸素の拡散を抑制するために強誘電体薄膜と接する電極材に酸化物が有効と考え、下部電極が、下地基板から金属、单一元素の導電性酸化物、ペロブスカイト構造の導電性酸化物で構成されており、かつ前記下部電極上に形成される強誘電体薄膜の配向性を向上させるために前記導電性酸化物が特定の面で配向していることを特徴とする。

【0046】また本発明の上部電極は、強誘電体薄膜から電極への酸素の拡散を抑制するために強誘電体薄膜と接する層からペロブスカイト構造の導電性酸化物、金属またはペロブスカイト構造の導電性酸化物、单一元素からなる導電性酸化物、金属の順で構成されているものである。

【0047】また本発明のプレーナー型構造の強誘電体素子は、強誘電体薄膜から電極への酸素の拡散を抑制するために、強誘電体薄膜の両側に具備した電極が強誘電体薄膜と接する側が必ず单一元素からなる導電性酸化物、またはペロブスカイト構造の導電性酸化物で構成されていることを特徴とする。

【0048】そして本発明の電極に用いられる金属は、Pt, Au, Al, Ni, Cr, Ti, Mo, Wからなる群から選択される1種である。また電極材としての働きを実現するために、抵抗率が<1mΩ·cmである单一元素、またはペロブスカイト構造の導電性酸化物を電極に用いることを特徴とする。なお单一元素の導電性酸化物は、Ti, V, Eu, Cr, Mo, W, Ph, Os, Ir, Pt, Re, Ru, Snからなる群から選択される1種である。ペロブスカイト構造の導電性酸化物は、 $ReO_3$ ,  $SrReO_3$ ,  $BaReO_3$ ,  $LaTiO_3$ ,  $SrVO_3$ ,  $CaCrO_3$ ,  $SrCrO_3$ ,  $SrFeO_3$ ,  $La_{1-x}Sr_xCoO_3$  ( $0 < x < 0.5$ ),  $LaNiO_3$ ,  $CaRuO_3$ ,  $SrRuO_3$ ,  $SrTiO_3$ ,  $BaPbO_3$ からなる群から選択される1種である。

【0049】本発明の第5の強誘電体素子は、光応答に對処した素子を考え、強誘電体薄膜の上下に電極が具備された構造では上部電極に、そして強誘電体薄膜の両側に具備された電極の構造では少なくとも片側電極に透明な導電性酸化物を用いることを特徴とする。なお透明な導電性酸化物は、導電性が抵抗率で<1mΩ·cmであり、かつ可視域での透過率が80%以上であるIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, ZnO, ITO (In-Sn-O), ATO (SbドープしたSn), FTO (FドープしたSn), CTO (Cd-Sn-O)からなる群から選択される1種である。すなわち、本発明の強誘電体薄膜の製造方法は、スパッタリング法により酸素と不活性ガスの混合ガスとした雰囲気で、かつ電極との反応を抑制するために形成する温度を650°C以下として強誘

電体薄膜を作製する方法である。さらに、上記スパッタリング法に代えてレーザ蒸着法、あるいはMOCVD法を用い、酸素あるいは励起した酸素の雰囲気として、形成する温度を650°C以下で強誘電体薄膜を作製してもよい。

【0050】また本発明の強誘電体薄膜の製造方法は、金属アルコキシドあるいは有機酸塩を出発原料としたスピニコート法、あるいはディップコート法により、常圧で、かつ電極との反応を抑制するために形成する温度が650°C以下で強誘電体薄膜を作製する方法である。

【0051】本発明の单一元素、あるいはペロブスカイト構造の導電性酸化物の製造方法は、スパッタリング法により酸素と不活性ガスの混合ガスとした雰囲気で、かつ形成する温度が650°C以下として单一元素、あるいはペロブスカイト構造の導電性酸化物を作製する方法である。さらに、上記スパッタリング法に代えてレーザ蒸着法、あるいはMOCVD法を用い、酸素あるいは励起した酸素の雰囲気として、形成する温度を650°C以下で单一元素、あるいはペロブスカイト構造の導電性酸化物を作製してもよい。

【0052】また本発明の单一元素、あるいはペロブスカイト構造の導電性酸化物の製造方法は、金属アルコキシドあるいは有機酸塩を出発原料としたスピニコート法、あるいはディップコート法により、常圧で、かつ形成する温度が650°C以下で单一元素、あるいはペロブスカイト構造の導電性酸化物を作製する方法である。

【0053】さらに上記金属アルコキシドあるいは有機酸塩を出発原料としたスピニコート法、あるいはディップコート法による強誘電体薄膜の製造方法において、光照射による原料の分解反応を利用するが、形成する温度の低温化に有効であると考え、紫外領域の光を照射しながら強誘電体薄膜を製造することを特徴とする方法である。なお導電性酸化物の製造方法においても、上記と同様に紫外領域の光を照射しながら導電性酸化物を作製することができる。

【0054】本発明の強誘電体メモリセルは、上記で得られた上部電極と強誘電体薄膜と下部電極からなる構造、あるいは強誘電体薄膜の両側に電極を具備したプレーナー型構造が、半導体MOS部のキャパシターとして作製されていることを特徴とするものである。

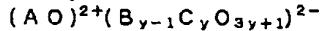
【0055】また本発明の強誘電体メモリセルは、上記の上部電極と強誘電体薄膜と下部電極からなる構造が、半導体電界効果トランジスタのゲート上に作製されたものである。

【0056】また本発明の赤外線センサーは、上記強誘電体薄膜を焦電型赤外線センサーとして用いることを特徴とする。

【0057】また本発明の光応答システムは、上記で得られた透明な導電性酸化物を電極に用いた強誘電体素子と、パルス光の発振部と、この強誘電体素子からの反射

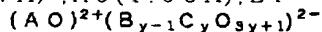
計測部とを備えたものである。

【0058】また本発明の非接触型読み出しあり書き込みメモリーは、上記で得られた強誘電体メモリセルを複数個組み合わせたものである。



【0061】(但し  $y = 2, 3, 4, 5$ ) の化学構造式で表わされるペロブスカイト構造の強誘電体薄膜を用いることである。図1に  $y = 3$  の場合の本発明にかかるペロブスカイト構造の単一格子が6個重なった層状構造の強誘電体薄膜の結晶構造を示す。ここで、AサイトにBi元素、BサイトにSr元素、CサイトにTa元素を用いた場合が一般によく知られているSrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>(Y1)材料であり、この材料に類似した結晶構造を図2に示す。ペロブスカイト構造の単一格子が4個重なった層状構造であり、図2に示すようにBi-O層は二層構造で、しかもBi-O層で半周期結晶構造がずれる特徴を有している。また電界の印加で発生する強誘電体の自発分極(P<sub>r</sub>)の大きさは、元素および結晶構造の歪みに大きく支配されることが知られている。Y1材料ではTa元素の移動によって分極を発生するが、格子を構成するSrおよびBi元素のイオン半径がそれぞれ1.27Åおよび1.20Åと、自発分極(P<sub>r</sub>)の大きなPZT(Pb(Zr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>)O<sub>3</sub>)の格子を構成するPb(イオン半径が1.32Å)元素に比べて小さな歪みのために小さな自発分極値となっている。また、c軸と平行に電界を印加した場合には二層のBi-O層のために、結晶の対称性が働き、その結果二つのTa元素の分極方向がお互いに相反する方向に向く。そのためにc軸と平行方向のP<sub>r</sub>値は、0 μC/cm<sup>2</sup>である。一方、c軸と垂直方向に電界を印加した場合には、結晶の対称性がないために、P<sub>r</sub>が16 μC/cm<sup>2</sup>と大きな値を示す。このように、大きな結晶の異方性を有している。

【0062】本発明では、AサイトにTi、Hg、Pb、Y、希土類元素を用いることで、自発分極の妨げとなるBi-O層のような二層の代わりに一層のブロックシング層からなる結晶構造を持つ異方性のない強誘電体薄膜を形成させたものである。また、結晶構造がペロブスカイトの単一格子を複数個重ねた層状構造として、単一格子であるPZTより大きな自発分極を持つ強誘電体薄膜を形成させたものである。さらに、結晶に大きな歪みを与えるためにはイオン半径の異なる元素の組み合わせが好ましく、AサイトにTi(1.06Å)、Hg(1.16Å)、Pb(1.32Å)、Y(1.06Å)、希土類元素のLa(1.22Å)、Ce(1.18Å)、Pr(1.16Å)、Nd(1.15Å)、Sm(1.13Å)、Eu(1.13Å)、Gd(1.11Å)、Tb(1.09Å)、Dy(1.07Å)、Ho(1.05Å)、Er(1.05Å)、



【0069】(但し  $y = 2, 3, 4, 5$ ) の化学構造式で、AサイトにBi元素を用いた場合代表例が前述のY

【0059】本発明は、さらに詳述すると、集積度の高い強誘電体素子を得るために、

【0060】

【化11】

…(化11)

(1.04Å)、Tm(1.04Å)、Yb(1.00Å)、Lu(0.99Å)、Bサイトに2-3価のBi(1.20Å)、Pb(1.32Å)、Ca(1.06Å)、Sr(1.27Å)、Ba(1.43Å)、Cサイトに分極を起こす元素のTi(0.75Å)、Nb(0.83Å)、Ta(0.80Å)、W(0.79Å)、Mo(0.79Å)、Fe(0.69Å)、Co(0.67Å)、Cr(0.69Å)、Zr(0.86Å)を組み合わせることで、高い自発分極を持ち、かつ異方性の小さな強誘電体薄膜を作製できる。Aサイトに価数が+4以外の元素が用いられた場合にはAサイトの酸素あるいはBサイトの真上の酸素が一部空隙となって結晶の安定性を保つ。なお層状構造での安定性を得るには、 $y = 2, 3, 4, 5$ の場合が好ましい。さらに、Aサイトに入る元素を2種類以上組み合わせた場合でも同様に高い自発分極を持ち、かつ異方性の小さな強誘電体薄膜を作製できる。

【0063】また、図3に示した上下電極に強誘電体薄膜が挟まれた構造においては、高い自発分極値と低い抗電界を得るために、分極方向を揃えた配向制御が必要である。強誘電体薄膜の結晶構造が層状構造より、配向性を図4に示したように(100)配向または(010)配向、または(110)配向、または結晶のc軸が45°傾いた配向、または(001)配向にすることで、高い自発分極値と低い抗電界を持つ強誘電体薄膜を作製できる。

【0064】さらに、強誘電体薄膜の自発分極特性は結晶の配向性に大きく支配されており、以下の順で大きな値を示している。

【0065】(100)配向または(010)配向=(001)配向>(110)配向>結晶のc軸が45°傾いた配向。

【0066】このために、強誘電体素子の特性として必要な自発分極値を得るために、少なくとも(100)配向または(010)配向の配向度の割合が70%以上の強誘電体薄膜が好ましい。同様に(001)配向では70%以上、(110)配向では80%以上、結晶のc軸が45°傾いた配向では90%以上の配向度を有する強誘電体薄膜が好ましい。

【0067】また、

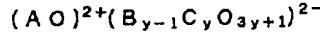
【0068】

【化12】

…(化12)

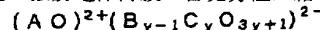
1である。この材料は自発分極の大きな結晶異方性を有するものの、電界反転に伴う書き込み特性に優れた特徴

を持っている。しかし、自発分極の絶対値がPZTの20~30 μC/cm<sup>2</sup>に比べて10~13 μC/cm<sup>2</sup>と小さな値となっており、高集積化メモリには不利な点となる。



【0071】(但し $y=2, 3, 4, 5$ )の化学構造式では、必ずBi-O層のBiサイトをイオン半径の異なる元素Aで置換することと、Bサイトの元素と、Cサイトの元素とを組み合わせることで結晶格子に任意の歪みを与えて自発分極(P<sub>r</sub>)を高くするようにしたものである。そこで、イオン半径が1.20 ÅのBiサイトにイオン半径の異なる元素であるTl(1.06 Å), Hg(1.16 Å), Pb(1.32 Å), Sb(0.90 Å), As(0.69 Å)を置き換えることで結晶格子に任意の歪みを与え、その結果自発分極の大きな強誘電体薄膜を形成させたものである。Pb元素の場合には結晶が膨張する歪みが、他のHg, Tl, Sb, As元素の場合には収縮する歪みが結晶に導入される。さらに、上述のようなイオン半径を持つBサイトにBi, Pb, Ca, Sr, Ba, Y, 希土類元素のLa, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, LuとCサイトにTi, Nb, Ta, W, Mo, Fe, Co, Cr, Zrのそれぞれイオン半径の異なる元素を組み合わせることで、大きな歪みを有する結晶構造となるために、高い自発分極を有する強誘電体薄膜の形成が可能である。なお、Biサイトの置換量は結晶の安定性のために $0 < x < 2$ の範囲が、そしてその層状構造は $y=1, 2, 3, 4, 5$ の範囲が好ましい。

【0072】また、上記の強誘電体薄膜の自発分極が結合する。



【0078】(但し $y=2, 3, 4, 5$ )の化学構造式の層状ペロブスカイト構造の強誘電体薄膜が、結晶成長においてa-b面方向に優先成長する配向制御しやすい利点による。また、一般に強誘電体素子における動作電圧は、消費電力の関係および動作スピードの点から、3V以下の低電圧が望まれている。本発明による上記強誘電体薄膜は抗電界が数十~100 kV/cmオーダーであるために、電極に挟まれた強誘電体薄膜の幅は0.3 μm以下に加工することでプレーナー型構造の強誘電体素子を作製できる。

【0079】また、上記のプレーナー型構造の強誘電体素子の場合も、図4に示したように(100)配向または(010)配向、または(110)配向、または(0



【0082】構造の強誘電体薄膜は、抗電界が数十~100 kV/cmオーダーであるために、強誘電体薄膜の幅は0.3 μm以下に加工することで高い自発分極を持つプレーナー型構造の強誘電体素子を作製できる。

【0083】また、この場合には電界の印加方向がc軸に垂直方向なために、図4に示したように(100)配

っている。本発明では、AサイトにBi元素を用いた

【0070】

【化13】

…(化13)

晶異方性を有しており、分極方向がa-b面内より±5度傾いた方向にある。このために、図3に示した構造においては、高い自発分極を得るために分極軸を上下方向に揃えた配向制御が必要である。図5に示したように、強誘電体薄膜を(100)配向、または(010)配向、または(110)配向、または結晶のc軸が45°傾いた配向を薄膜の形成段階で得ることで高い自発分極を持つ強誘電体薄膜を作製できる。

【0073】さらに、強誘電体薄膜の自発分極特性は結晶の配向性に大きく支配されており、以下の順で大きな値を示している。

【0074】(100)配向または(010)配向>(110)配向>結晶のc軸が45°傾いた配向。

【0075】このために、強誘電体素子の特性として必要な自発分極値を得るために、少なくとも(100)配向または(010)配向の配向度の割合が70%以上の強誘電体薄膜が好ましい。同様に(110)配向では80%以上、結晶のc軸が45°傾いた配向では90%以上の配向度を有する強誘電体薄膜が好ましい。

【0076】図6に本発明による強誘電体薄膜の両側に電極を具備したプレーナー型構造の強誘電体素子を示す。これは、

【0077】

【化14】

…(化14)

01)配向、または結晶のc軸が45°傾いた配向制御することで、高い自発分極を有する強誘電体薄膜を作製できる。配向性と自発分極の大きさは上述の通りであり、有効な自発分極値を得るために、少なくとも(100)配向または(010)配向の配向度の割合が70%以上の強誘電体薄膜が好ましい。同様に(001)配向では70%以上、(110)配向では80%以上、結晶のc軸が45°傾いた配向では90%以上の配向度を有する強誘電体薄膜が好ましい。

【0080】また、本発明によるブロッキング層が二層のBi-O層を含む

【0081】

【化15】

…(化15)

向、または(010)配向、または(110)配向、または(001)配向、または結晶のc軸が45°傾いた配向制御することで、高い自発分極を有する強誘電体薄膜を作製できる。この強誘電体素子として有効な自発分極値を得るために、少なくとも(100)配向または(010)配向の配向度の割合が70%以上の強誘電体

薄膜が好ましい。同様に(001)配向では70%以上、(110)配向では80%以上、結晶のc軸が45°傾いた配向では90%以上の配向度を有する強誘電体薄膜が好ましい。

【0084】次に、これまで一般に用いられているPZTの強誘電体薄膜とPt, Au, Alの下部電極の構成では、PZTと電極の界面を介してPZTの酸素が電極へ拡散し、その結果界面部に遷移層が形成される。通常、この遷移層は、自発分極が小さく、しかも抗電界の高い性質を示す。このために、電界を反転させる書き込み回数が10<sup>8</sup>オーダーから急激に自発分極値が低下を始め、抗電界も増加する傾向となっていた。これは、電界の反転を繰り返すことによって、遷移層からの結晶破壊が強誘電体薄膜へ進行するためと言われている。本発明では、強誘電体薄膜の自発分極および抗電界の特性の劣化を抑制するために、図7に示したような構造をとる。つまり強誘電体薄膜と接する側から順に、下部電極材をペロブスカイト構造の導電性酸化物、単一元素の導電性酸化物、金属とすることで、強誘電体薄膜からの酸素の拡散を抑制して遷移層を形成させないために、書き込み回数が10<sup>15</sup>オーダーでも特性劣化のない強誘電体素子を作製できる。

【0085】また、図8に本発明にかかる上部電極の構成図を示す。上記下部電極の場合と同様に強誘電体から電極への酸素の拡散に伴う遷移層の抑制のために、強誘電体に接する側から順に、ペロブスカイト構造の導電性酸化物、単一元素の導電性酸化物、金属あるいはペロブスカイト構造の導電性酸化物、金属のいずれかにすることで、書き込み回数が10<sup>15</sup>オーダーでも特性劣化のない強誘電体素子の形成が可能となる。

【0086】また、プレーナー型構造の強誘電体素子においても、強誘電体薄膜と接する左右電極材をペロブスカイト構造の導電性酸化物、または単一元素の導電性酸化物とすることで、書き込み回数が10<sup>15</sup>オーダーでも特性劣化のないプレーナー型強誘電体素子を作製できる。

【0087】上記上部、下部電極に用いる金属は、Pt, Au, Al, Ni, Cr, Ti, Mo, Wからなる群から選択される1種である。また、上部、下部電極および左右電極に用いる単一元素の導電性酸化物は、Ti, V, Eu, Cr, Mo, W, Ph, Os, Ir, Pt, Re, Ru, Snからなる群から選択される1種の酸化物であり、かつ電極材としての働きを円滑するために抵抗率が<1mΩ·cmであることが好ましい。さらに、ペロブスカイト構造の導電性酸化物は、ReO<sub>3</sub>, SrReO<sub>3</sub>, BaReO<sub>3</sub>, LaTiO<sub>3</sub>, SrVO<sub>3</sub>, CaCrO<sub>3</sub>, SrCrO<sub>3</sub>, SrFeO<sub>3</sub>, La<sub>1-x</sub> Sr<sub>x</sub> CoO<sub>3</sub> (0 < x < 0.5), LaNiO<sub>3</sub>, CaRuO<sub>3</sub>, SrRuO<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub>, BaPbO<sub>3</sub>からなる群から選択される1種のペロブスカイトであり、かつ電極材とし

て用いるために抵抗率が<1mΩ·cmが好ましい。

【0088】次に本発明は、光応答に対応した強誘電体素子を形成するために、図3に示した構造で上部電極に透明な導電性酸化物が必要である。上記透明な導電性酸化物には、透過率が可視域で80%以上であり、かつ電極としての働きに必要な抵抗率が<1mΩ·cmのIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, ZnO, ITO (In-Sn-O),ATO (SbドープしたSn),FTO (FドープしたSn),CTO (Cd-Sn-O)からなる群から選択される1種の酸化物であることが好ましい。

【0089】また、図6に示したプレーナー型構造においても、同様に、左右電極の片側、または両側に透過率が可視域で80%以上であり、かつ電極としての働きに必要な抵抗率が<1mΩ·cmのIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, ZnO, ITO (In-Sn-O),ATO (SbドープしたSn),FTO (FドープしたSn),CTO (Cd-Sn-O)からなる群から選択される1種の酸化物で得ることができる。

【0090】次に本発明にかかる強誘電体薄膜の製造方法であるスパッタリング法では、必ず酸素ガスを含んだ減圧の雰囲気において、電極材との反応を抑制するために650℃以下の形成温度で作製することが好ましい。このスパッタリング法によれば、酸素ガス雰囲気によつて酸素欠損のない、しかも均一な特性を持つ強誘電体薄膜を8インチ以上の大きさで作製できる利点を持っている。さらに、上記スパッタリング法の代わりにレーザ蒸着法を用いた場合においても、酸素ガスあるいは励起した酸素雰囲気で、650℃以下の形成温度で行えば、均一な特性を持つ強誘電体薄膜を作製できる。このレーザ蒸着法によれば、ターゲットと同一組成の薄膜を形成できるために、複雑な組成の強誘電体薄膜を形成しやすい利点がある。また、上記スパッタリング法の代わりに有機金属化学気相蒸着法(MOCVD)を用いた場合においても、上記と同様の優れた特性を持つ強誘電体薄膜が得られ、かつ凹凸部へのカバーリッジ特性に優れた利点を持つ。

【0091】また、金属アルコキシドまたは有機酸塩を出発原料とした強誘電体薄膜のスピノコート法、またはディップコート法においても、上記と同様に電極材との反応を抑制するために650℃以下の形成温度で作製すれば、均一な特性を持つ強誘電体薄膜を得ることができる。このスピノコート法、またはディップコート法によれば、常圧の合成のためにプロセスを簡便化できる利点がある。

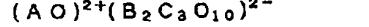
【0092】さらに、金属アルコキシドまたは有機酸塩を出発原料とした強誘電体薄膜の光照射を用いたスピノコート法、またはディップコート法による製造方法においては、光照射による錯体の分解反応を酸化物の結晶化エネルギーに活用するために、形成する温度を低温化できる利点がある。

【0093】单一元素、あるいはペロブスカイト構造の導電性酸化物の場合においても、上記と同様の種々の製造方法を用いることで、均一でしかも抵抗率が $<1\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ と高い導電性を有する導電性酸化物の形成が可能である。

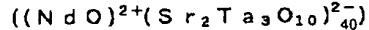
【0094】図9は強誘電体メモリーセルの構造を示す図で、ソース部とドレイン部とポリクリスタルSiおよびバリア層であるTiNからなる半導体電界トランジスタ構造上に、図3に示した上記の強誘電体素子を形成した構造をとる。上記強誘電体の自発分極の残留分により、ソース部とドレイン部間のコンダクタンスを制御できる利点を持つ。

【0095】また図10は強誘電体メモリーセルの構造を示す図で、上記半導体電界トランジスタ構造上に酸化物層、金属層、そして絶縁体層を形成したMOSトランジスタとキャパシタに図3に示した上記の強誘電体素子を形成した構造をとる。これにより、電界反転に伴う自発分極の差を2倍の大きさの残留分で検出できる利点がある。

【0096】図3に示した上記の強誘電体素子の代わりに図6に示したブレーナー型強誘電体素子を用いた場合の構造を図11に示す。この場合においても、上記と同様に電界反転に伴う自発分極の差を2倍の大きさの残留



【0102】の化学構造式からなる強誘電体薄膜の結晶構造を図1に示す。この化学構造式で、A=Nd元素、B=Sr元素、C=Ta元素の場合の作製方法を以下に示す。図3に示した強誘電体素子の断面図において、参考数字34は下地基板を示す。まず、下地基板には、800°Cに加熱しながら形成した厚み2000ÅのTiN層のバリア層を含むSiを用いた。次に、この34下地基板上に33下部電極を作製した。下部電極は、図7に示したように74金属、73单一元素の導電性酸化物、72ペロブスカイト構造の導電性酸化物で構成されている。前記34下地基板上に600°Cに加熱しながらスパッタリング法により厚み1000Åの74金属Ruを形成し、さらに酸素ガス雰囲気中、その上に450°Cに加熱しながらスパッタリング法により厚み1000Åの73单一元素の導電性酸化物RuO<sub>3</sub>、最後に650°Cの温度で



【0104】を得た。この強誘電体薄膜の配向性は、X線回折の結果c軸が45°傾いた配向であることが分かった。また、(105)面の回折ピークを用いたポールフィギュア測定より配向度は、93%であることが分かった。次に、32強誘電体薄膜の上に31上部電極を作製した。31上部電極は、図8(a)に示す82ペロブスカイト構造の導電性酸化物NdO<sub>3</sub>とSr<sub>2</sub>Ta<sub>3</sub>O<sub>10</sub>の組合せである。

【0106】上に、酸素ガス雰囲気中スパッタリング法により650°Cの温度で厚み1000Åの82ペロブスカイト構造の導電性酸化物SrRuO<sub>3</sub>を作製した。さ

分で検出できる利点がある。次に図1、図2で示された結晶構造を持つ強誘電体薄膜は、温度変化に対する自発分極の変化量が大きいために、上記強誘電体薄膜を赤外線センサーとして利用できる利点を持っている。これは、赤外線センサーの検出に必要な焦電係数(dPr/dT : Prは自発分極)が大きい利点による。

【0097】本発明で作製できた透明な導電性酸化物を電極に有する強誘電体素子は、μsオーダー以下のパルス光の発振に対して同調して電圧発生できる利点を有するため、光反射計測を兼ね備えた光応答システムの開発に有効である。

【0098】本発明で作製できた上記強誘電体メモリーセルは、動作電圧の低減化および大きな残留分極を有するため、複数個組み合わせた非接触型読み出し、または書き込みメモリーの開発に有効である。

【0099】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を図面を参照して説明するが、本発明はこれらに限定するものではない。

【0100】(実施の形態1) 本発明に使用した

【0101】

【化16】

…(化16)

スパッタリング法により厚み1000Åの72ペロブスカイト構造の導電性酸化物SrRuO<sub>3</sub>を作製した。この33下部電極上に、32強誘電体薄膜を形成するために、Nd、Sr、Ta元素の金属アルコキシド溶液を1500rpmで30sスピンドルした。その後、150°Cで5min乾燥、さらに空気中または酸素中、強誘電体薄膜の結晶化温度580°Cより低い温度200°C~550°Cの範囲で10~30min前熱処理を行った。以上の操作を1サイクルとして、サイクルを2~5回繰り返すことによって厚み2500Åの前駆体薄膜を作製した。そして最後に580°C~650°Cの熱処理をすることで強誘電体薄膜

【0103】

【化17】

…(化17)

スカイト構造の導電性酸化物、83单一元素の導電性酸化物、84金属から構成されている。前記32強誘電体薄膜

【0105】

【化18】

…(化18)

らにその上に酸素ガス雰囲気中450°Cに加熱しながらスパッタリング法により厚み1000Åの83单一元素の導電性酸化物RuO<sub>3</sub>、そして600°Cに加熱しながら

スペッタリング法により厚み1000Åの84金属Ruを作製した。この得られた強誘電体素子の自発分極 (Pr) および抗電界 (Ec) を室温で測定したところ、それぞれ20μC/cm<sup>2</sup> および75kV/cmの値を示した。また、280kV/cmの電圧を反転させて繰り返し回数を測定したところ、10<sup>12</sup>回数までPrの特性劣化は認められなかった(表1)。

【0107】なお、このようにして得られた下部電極のRu, RuO, SrRuO<sub>3</sub>は、スペッタリング方法の成膜過程を工夫することによって、特にSrRuO<sub>3</sub>をa軸配向させることができる。この配向した面を利用することおよびスピントート、乾燥、熱処理の過程の工夫により、図4に示したような(a) (100) または $(NdO)^{2+}(Sr_2C_3O_{10})^{2-}$

【0110】の化学構造式において、Cサイトの元素をTi, Nb, W, Mo, Fe, Co, Cr, Zrのうちいずれか1種を用いた場合においても、上記と同様の作製を行って得られたc軸が45°傾いた配向の強誘電体

10

表 1

Cサイト	Ti	Nb	Ta	W
Pr(μC/cm <sup>2</sup> )	19	18	20	19
Ec (kV/cm)	75	80	75	80
書き込み回数	1.00E+13	1.00E+13	1.00E+12	1.00E+12

Zr	Mo	Fe	Co	Cr
18	19	20	20	20
80	82	73	70	75
1E-14	1.00E+13	1.00E+14	1.00E+14	1.00E+13

【0112】また、

【0113】



【0114】の化学構造式において、Cサイトの元素をTi, Nb, Ta, W, Mo, Fe, Co, Cr, Zrのうちいずれかを用いた場合においても、上記と同様の作製を行って得られたc軸が45°傾いた配向の強誘電

表 2

Cサイト	Ti	Nb	Ta	W
Pr(μC/cm <sup>2</sup> )	18	17	18	20
Ec (kV/cm)	80	90	85	80
書き込み回数	1.00E+13	1.00E+12	1.00E+13	1.00E+13

Zr	Mo	Fe	Co	Cr
18	19	20	20	20
80	82	73	71	72
1E-13	1.00E+12	1.00E+13	1.00E+13	1.00E+14

【0116】また、

【0117】



【化21】

… (化21)

(100) 配向、(b) (110) 配向、(c) c軸が45°傾いた配向、(d) (001) 配向をさせることができる。配向度とPr, Ecの関係は、配向度70%で比較すると(a) (100) または(100) 配向でPr = 17~20μC/cm<sup>2</sup>, Ec = 70~90kV/cm, (b) (110) 配向でPr = 15~18μC/cm<sup>2</sup>, Ec = 60~90kV/cm, (c) c軸が45°傾いた配向でPr = 13~16μC/cm<sup>2</sup>, Ec = 60~90kV/cm, (d) (001) 配向でPr = 17~20μC/cm<sup>2</sup>, Ec = 70~90kV/cmであった。

【0108】なお、

【0109】

【化19】

… (化19)

素子のPr, Ec, 書き込み回数を表1に示す。

【0111】

【表1】

【化20】

… (化20)

体素子のPr, Ec, 書き込み回数を表2に示す。

【0115】

【表2】

【化21】

… (化21)

【0118】の化学構造式において、Cサイトの元素を  
Ti, Nb, Ta, W, Mo, Fe, Co, Cr, Zr  
のうちいずれかを用いた場合においても、上記と同様の  
作製を行って得られたc軸が45°傾いた配向の強誘電

体素子のPr, Ec, 書き込み回数を表3に示す。

【0119】

【表3】

表 3

Cサイト	Ti	Nb	Ta	W
Pr(μC/cm <sup>2</sup> )	18	18	18	19
Ec(kV/cm)	78	90	90	82
書き込み回数	1.00E+12	1.00E+12	1.00E+12	1.00E+13

Zr	Mo	Fe	Co	Cr
18	19	20	20	19
82	83	71	70	70
1E-14	1.00E+12	1.00E+13	1.00E+14	1.00E+14

【0120】また、

【0121】



【化22】

…(化22)

【0122】の化学構造式において、Cサイトの元素を  
Ti, Nb, Ta, W, Mo, Fe, Co, Cr, Zr 20  
のうちいずれかを用いた場合においても、上記と同様の  
作製を行って得られたc軸が45°傾いた配向の強誘電

体素子のPr, Ec, 書き込み回数を表4に示す。

【0123】

【表4】

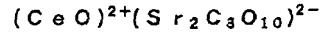
表 4

Cサイト	Ti	Nb	Ta	W
Pr(μC/cm <sup>2</sup> )	19	17	18	19
Ec(kV/cm)	77	95	88	82
書き込み回数	1.00E+14	1.00E+12	1.00E+12	1.00E+14

Zr	Mo	Fe	Co	Cr
18	19	19	20	19
81	79	80	75	75
1E-14	1.00E+13	1.00E+13	1.00E+14	1.00E+13

【0124】また、

【0125】



【化23】

…(化23)

【0126】の化学構造式において、Cサイトの元素を  
Ti, Nb, Ta, W, Mo, Fe, Co, Cr, Zr  
のうちいずれかを用いた場合においても、上記と同様の  
作製を行って得られたc軸が45°傾いた配向の強誘電

体素子のPr, Ec, 書き込み回数を表5に示す。

【0127】

【表5】

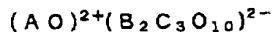
表 5

C サイト	T i	N b	T a	W
P r ( $\mu$ C/cm <sup>2</sup> )	1 8	1 6	1 8	1 9
E c (kV/cm)	8 5	9 5	9 0	9 8
書き込み回数	1.00E+13	1.00E+12	1.00E+12	1.00E+12

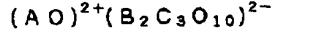
Z r	M o	F e	C o	C r
1 8	1 9	2 0	1 8	1 9
8 0	1 0 0	8 0	7 8	8 2
1 E - 1 2	1.00E+12	1.00E+13	1.00E+14	1.00E+13

【0128】さらに、

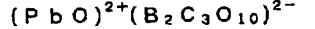
【0129】



【0130】の化学構造式において、AサイトをT i, Hg, Y, Ce, Pr, Nd, Pm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu元素のうちいずれか1種、BサイトをB i, Pb, Ca, Sr, Ba元素からなる少なくとも1種以上、CサイトをT i, Nb, Ta, W, Mo, Fe, Co, Cr, Zr元素からなる少なくとも1種以上、を用いた場合においても、上

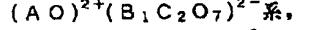


【0133】の化学構造式において、AサイトをL a, Sm元素のうちいずれか1種、BサイトをB i, Ca, Sr, Ba元素からなる少なくとも1種以上、CサイトをT i, Nb, Ta, W, Mo, Fe, Co, Cr, Zr元素からなる少なくとも1種以上、を用いた場合においても、上記と同様の作製を行って、P r = 1 6 ~ 1 9



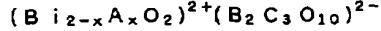
【0136】の化学構造式において、BサイトをC a, Sr, Ba元素からなる少なくとも1種以上、CサイトをT i, Nb, Ta, W, Mo, Fe, Co, Cr, Zr元素からなる少なくとも1種以上、を用いた場合においても、上記と同様の作製を行って、P r = 1 6 ~ 2 0

$\mu$  C/cm<sup>2</sup> およびE c = 7 0 ~ 1 0 0 kV/cm、書き込み回数が1 0<sup>12</sup>オーダー以上の強誘電体素子を得ることができる。



【0139】の化学構造式に場合においても、Aサイト、Bサイト、Cサイトに上記と同様の元素を用いて同様の作製を行えば、P r = 1 6 ~ 2 0  $\mu$  C/cm<sup>2</sup> およびE c = 7 0 ~ 1 0 0 kV/cm、書き込み回数が1 0<sup>12</sup>オーダー以上の強誘電体素子を得ることができる。

【0140】なお、表1には(c) c軸が45°傾いた配向の場合のデータを示したが、他の配向性においても、上述の通り、(a) (100) または(010)配向



【0143】の化学構造式からなる強誘電体薄膜の結晶構造を図2に示す。この化学構造式で、A = S b元素、

【化24】

… (化24)

記と同様の作製を行って、P r = 1 6 ~ 2 0  $\mu$  C/cm<sup>2</sup> およびE c = 7 0 ~ 1 0 0 kV/cm、書き込み回数が1 0<sup>12</sup>オーダー以上の強誘電体素子を得ることができる。

【0131】また、

【0132】

【化25】

… (化25)

$\mu$  C/cm<sup>2</sup> およびE c = 7 0 ~ 1 0 0 kV/cm、書き込み回数が1 0<sup>12</sup>オーダー以上の強誘電体素子を得ることができる。

【0134】また、

【0135】

【化26】

… (化26)

み回数が1 0<sup>12</sup>オーダー以上の強誘電体素子を得ることができる。

【0137】また、

【0138】

【化27】

… (化27)

40 向の場合は(c)に比べてP rが約1.1倍増加、(b) (110)配向の場合は(c)に比べてP rが約1.05倍増加、(d) (001)配向の場合は(c)に比べてP rが約1.1倍増加した強誘電体素子を得ることができる。

【0141】(実施の形態2) 本発明に使用した

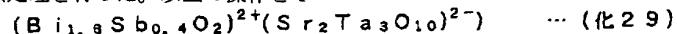
【0142】

【化28】

… (化28)

50 B = S r元素、C = T a元素、x = 0.4の場合も実施の形態1と同様の方法で下部電極を形成した。この下部

電極上に、強誘電体薄膜を形成するために、Bi, Sb, Sr, Ta元素の金属アルコキシド溶液を1500 rpmで30sスピンコートした。その後、150°Cで5min乾燥、さらに空気中または酸素中、強誘電体薄膜の結晶化温度580°Cより低い温度350°C~550°Cの範囲で10~30min前熱処理を行った。以上の操作を1



【0145】を得た。この強誘電体薄膜の配向性は、X線回折の結果c軸が45°傾いた配向であることが分かった。また、(105)面の回折ピークを用いたポールフィギュア測定より配向度は、90%であることが分かった。次に、この強誘電体薄膜の上に実施の形態1と同様の方法で上部電極を作製した。この得られた強誘電体素子の自発分極(P<sub>r</sub>)および抗電界(E<sub>c</sub>)を室温で測定したところ、それぞれ18 μC/cm<sup>2</sup>および90 kV/cmの値を示した。また、280 kV/cmの電圧を反転させて繰り返し回数を測定したところ、10<sup>14</sup>回数までP<sub>r</sub>の特性劣化は認められなかった(表6)。また、BiサイトへのA元素の置換量を0<x<2の範囲で変化させた場合でも、上記と同様の方法で行えば、P<sub>r</sub>=18~19 μC/cm<sup>2</sup>およびE<sub>c</sub>=90~100 kV/cm、書き込み回数が10<sup>14</sup>オーダーの強誘電体素子を得ることができる。



【0148】の化学構造式において、Cサイトの元素をTi, Nb, W, Mo, Fe, Co, Cr, Zrのうちいずれかを用いた場合においても、上記と同様の作製を行って得られた強誘電体素子のP<sub>r</sub>, E<sub>c</sub>, 書き込み回

サイクルとして、サイクルを2~5回繰り返すことで厚み2500 Åの前駆体薄膜を作製した。そして最後に580°C~650°Cの加熱をすることで強誘電体薄膜【0144】  
【化29】

【0146】なお、このようにして得られた下部電極のRu, RuO, SrRuO<sub>3</sub>は、スパッタリング方法の成膜過程を工夫することによって、特にSrRuO<sub>3</sub>をa軸配向させることができる。この配向した面を利用することおよびスピンコート、乾燥、熱処理の過程の工夫により、図5に示したような(a) (100)または(010)配向、(b) (110)配向、(c) c軸が45°傾いた配向をさせることができる。配向度とP<sub>r</sub>, E<sub>c</sub>の関係は、配向度70%で比較すると(a) (100)または(010)配向でP<sub>r</sub>=17~20 μC/cm<sup>2</sup>, E<sub>c</sub>=70~90 kV/cm, (b) (110)配向でP<sub>r</sub>=15~18 μC/cm<sup>2</sup>, E<sub>c</sub>=60~90 kV/cm, (c) c軸が45°傾いた配向でP<sub>r</sub>=13~16 μC/cm<sup>2</sup>, E<sub>c</sub>=60~90 kV/cmであった。

【0147】

【化30】

… (化30)

数を表6に示す。

【0149】

【表6】

表 6

Cサイト	Ti	Nb	Ta	W
P <sub>r</sub> (μC/cm <sup>2</sup> )	19	16	18	19
E <sub>c</sub> (kV/cm)	85	100	90	85
書き込み回数	1.00E+14	1.00E+13	1.00E+14	1.00E+14

Zr	Mo	Fe	Co	Cr
18	19	20	20	20
80	85	75	70	75
1.00E-14	1.00E+14	1.00E+14	1.00E+14	1.00E+14

40

【0150】また、

【0151】

【化31】



【0152】の化学構造式において、Cサイトの元素をTi, Nb, Ta, W, Mo, Fe, Co, Cr, Zrからなる少なくとも2種以上の組み合わせを用いた場合においても、上記と同様の作製を行えば、P<sub>r</sub>=16~20 μC/cm<sup>2</sup>およびE<sub>c</sub>=70~100 kV/cm、書

き込み回数が10<sup>13</sup>オーダー以上の強誘電体素子を得ることができる。

【0153】また、

【0154】

【化32】

… (化32)

【0155】の化学構造式において、Cサイトの元素を

50 Ti, Nb, Ta, W, Mo, Fe, Co, Cr, Zr

のうちいずれかを用いた場合においても、上記と同様の  
作製を行って得られた強誘電体素子の  $P_r$ ,  $E_c$ , 書き  
込み回数を表 7 に示す。

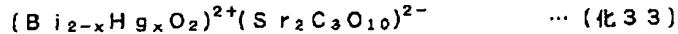
表 7

C サイト	Ti	Nb	Ta	W
$P_r (\mu C/cm^2)$	18	17	18	20
$E_c (kV/cm)$	80	100	100	85
書き込み回数	1.00E+13	1.00E+13	1.00E+14	1.00E+13

Zr	Mo	Fe	Co	Cr
18	19	20	20	20
85	90	74	70	72
1E-14	1.00E+14	1.00E+14	1.00E+14	1.00E+14

【0157】また、

【0158】



【0159】の化学構造式において、C サイトの元素を  
Ti, Nb, Ta, W, Mo, Fe, Co, Cr, Zr  
からなる少なくとも 2 種以上の組み合わせを用いた場合  
においても、上記と同様の作製を行えば、 $P_r = 15 \sim 19 \mu C/cm^2$  および  $E_c = 75 \sim 100 kV/cm$ , 書

き込み回数が  $10^{13}$  オーダー以上の強誘電体素子を得る  
ことができる。

【0160】また、

【0161】

【化34】

… (化34)

【0162】の化学構造式において、C サイトの元素を  
Ti, Nb, Ta, W, Mo, Fe, Co, Cr, Zr  
のうちいずれかを用いた場合においても、上記と同様の  
作製を行って得られた強誘電体素子の  $P_r$ ,  $E_c$ , 書き

込み回数を表 8 に示す。

【0163】

【表8】

表 8

C サイト	Ti	Nb	Ta	W
$P_r (\mu C/cm^2)$	19	18	18	20
$E_c (kV/cm)$	80	95	95	85
書き込み回数	1.00E+14	1.00E+14	1.00E+14	1.00E+14

Zr	Mo	Fe	Co	Cr
17	19	20	20	20
80	85	74	70	70
1E-14	1.00E+14	1.00E+14	1.00E+14	1.00E+14

【0164】また、

【0165】



【0166】の化学構造式において、C サイトの元素を  
Ti, Nb, Ta, W, Mo, Fe, Co, Cr, Zr  
からなる少なくとも 2 種以上の組み合わせを用いた場合

き込み回数が  $10^{13}$  オーダー以上の強誘電体素子を得る  
ことができる。

【0167】また、

【0168】

【化36】

… (化36)

【0169】の化学構造式において、C サイトの元素を  
Ti, Nb, Ta, W, Mo, Fe, Co, Cr, Zr  
のうちいずれかを用いた場合においても、上記と同様の

作製を行って得られた強誘電体素子の  $P_r$ ,  $E_c$ , 書き  
込み回数を表 9 に示す。

【0170】

【表9】

表 9

Cサイト	Ti	Nb	Ta	W
Pr(μC/cm <sup>2</sup> )	18	17	18	19
Ec(kV/cm)	80	100	95	90
書き込み回数	1.00E+14	1.00E+14	1.00E+14	1.00E+14

Zr	Mo	Fe	Co	Cr
19	19	20	19	19
80	85	85	80	80
1E-14	1.00E+14	1.00E+13	1.00E+14	1.00E+14

【0171】また、

【0172】

【化37】

… (化37)

【0173】の化学構造式において、Cサイトの元素を  
Ti, Nb, Ta, W, Mo, Fe, Co, Cr, Zr書き込み回数が10<sup>12</sup>オーダー以上の強誘電体素子を得る  
ことができる。からなる少なくとも2種以上の組み合わせを用いた場合  
においても、上記と同様の作製を行えば、Pr=16～

【0174】さらに、

20 μC/cm<sup>2</sup> およびEc=75～100 kV/cm, 書き込み回数が10<sup>12</sup>オーダー以上の強誘電体素子を得ることができる。

【0175】

(Bi<sub>2-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>2</sub>)<sup>2+</sup>(Sr<sub>2</sub>Ca<sub>3</sub>O<sub>10</sub>)<sup>2-</sup> 【化38】

… (化38)

【0176】の化学構造式において、AサイトをTi,  
Hg, Sb, Asのうちいずれか1種、BサイトをBi,  
Pb, Ca, Sr, Ba, Y, 希土類元素からなる  
少なくとも1種以上、CサイトをTi, Nb, Ta,  
W, Mo, Fe, Co, Cr, Zr元素のからなる少な  
くとも1種以上、用いた場合においても、上記と同の作製を行って、Pr=16～20 μC/cm<sup>2</sup> およびEc=70～100 kV/cm, 書き込み回数が10<sup>12</sup>オーダー以上の強誘電体素子を得ることができる。

くとも1種以上、用いた場合においても、上記と同様の作製を行って得られた強誘電体素子のPr, Ec,

【0177】また、

【0178】

【化39】

… (化39)

【0179】の化学構造式において、Cサイトの元素を  
Ti, Nb, Ta, W, Mo, Fe, Co, Cr, Zr 30 【0180】

書き込み回数を表10に示す。

のうちいずれか1種を用いた場合においても、上記と同様の作製を行って得られた強誘電体素子のPr, Ec,

【表10】

表 10

Cサイト	Ti	Nb	Ta	W
Pr(μC/cm <sup>2</sup> )	17	16	17	18
Ec(kV/cm)	90	100	95	100
書き込み回数	1.00E+14	1.00E+14	1.00E+14	1.00E+14

Zr	Mo	Fe	Co	Cr
18	19	19	18	18
80	100	85	85	90
1E-13	1.00E+14	1.00E+13	1.00E+14	1.00E+14

【0181】また、

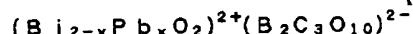
【0182】

【化40】

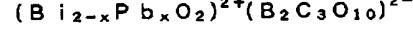
… (化40)

【0183】の化学構造式において、Cサイトの元素を  
Ti, Nb, Ta, W, Mo, Co, Crからなる少な  
くとも2種以上の組み合わせを用いた場合においても、2 およびEc=75～100 kV/cm, 書き込み回数が10<sup>12</sup>オーダー以上の強誘電体素子を得ることができる。上記と同様の作製を行えば、Pr=16～20 μC/cm<sup>2</sup> 50 【0184】さらに、

【0185】



【0186】の化学構造式において、BサイトをB<sub>i</sub>、Pb、Ca、Sr、Ba、Y、希土類元素からなる少なくとも1種以上、CサイトをTi、Nb、Ta、W、Mo、Fe、Co、Cr、Zrのうちいずれか1種、を用いた場合においても、上記と同様の作製を行って、Pr = 16~20 μC/cm<sup>2</sup> およびEc = 70~100 kV



【化41】

… (化41)

/cm<sup>2</sup>、書き込み回数が10<sup>12</sup>オーダー以上の強誘電体素子を得ることができる。

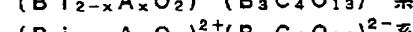
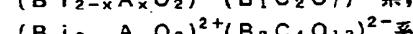
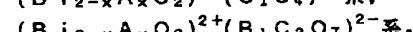
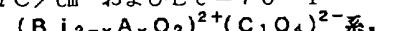
【0187】さらに、

【0188】

【化42】

… (化42)

【0189】の化学構造式において、BサイトをB<sub>i</sub>、Pb、Ca、Sr、Ba、Y、希土類元素からなる少なくとも1種以上、CサイトをTi、Nb、Ta、W、Mo、Co、Crからなる少なくとも2種以上の組み合せ、を用いた場合においても、上記と同様の作製を行つて、Pr = 17~20 μC/cm<sup>2</sup> およびEc = 70~1



00 kV/cm、書き込み回数が10<sup>12</sup>オーダー以上の強誘電体素子を得ることができる。

【0190】また、

【0191】

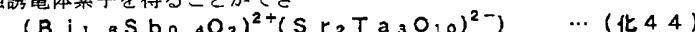
【化43】

… (化43)

【0192】の化学構造式に場合においても、Aサイト、Bサイト、Cサイトに上記と同様の元素の組み合せを用いて同様の作製を行えば、Pr = 16~20 μC/cm<sup>2</sup> およびEc = 70~100 kV/cm、書き込み回数が10<sup>13</sup>オーダー以上の強誘電体素子を得ることができる。

【0193】なお、表6には(c) c軸が45°傾いた配向の場合のデータを示したが、他の配向性においても、上述の通り、(a) (100) または(010)配向の場合は(c) に比べてPrが約1.1倍増加、(b) (110)配向の場合は(c) に比べてPrが約1.0

5倍増加、増加した強誘電体素子を得ることができ



… (化44)

【0195】を得た。次に、マスクーパターニング法により強誘電体薄膜の幅を0.3 μmに加工した後、酸素ガス雰囲気中スパッタリング法により650°Cの温度で厚み2500 Åのペロブスカイト構造の導電性酸化物SrRuO<sub>3</sub>を強誘電体薄膜の両側に作製して61左側電極と63右側電極とした。この得られた強誘電体素子の自発分極(Pr)および抗電界(Ec)を室温で測定したところ、それぞれ17 μC/cm<sup>2</sup> および100 kV/cmの値を示した。また、280 kV/cmの電圧を反転させて繰り返し回数を測定したところ、10<sup>14</sup>回数までPrの特性劣化は認められなかった。また、B<sub>i</sub>サイトへのPb元素の置換量を0 < x < 2の範囲で変化させた場合でも、上記と同様の方法で行えば、Pr = 18~19 μC/cm<sup>2</sup> およびEc = 90~100 kV/cm、書き込み回数が10<sup>14</sup>オーダーの強誘電体素子を得ることができ

… (化44)

… (化44)

… (化44)

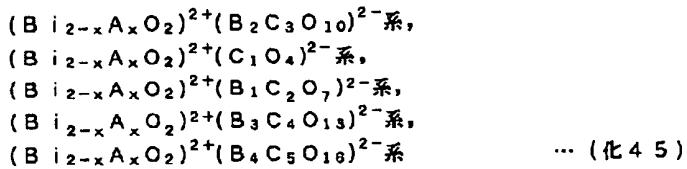
… (化44)

【0196】また、上記で得られた幅0.3 μmに加工した強誘電体薄膜に、酸素ガス雰囲気中スパッタリング法により650°Cの温度で厚み2500 Åの単一元素の導電性酸化物RuO<sub>2</sub>を強誘電体薄膜の両側に作製して61左側電極と63右側電極とした。この得られた強誘電体素子のPrおよびEcを室温で測定したところ、それぞれ17 μC/cm<sup>2</sup> および100 kV/cmの値を示した。また、280 kV/cmの電圧を反転させて繰り返し回数を測定したところ、10<sup>13</sup>オーダーでもPrの特性劣化は認められなかった。

【0197】また、上記の強誘電体薄膜の代わりに

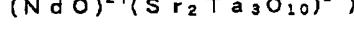
【0198】

【化45】



【0199】の化学構造式の強誘電体薄膜を用いた場合においても、Aサイト、Bサイト、Cサイトに実施の形態1と同様の元素を用いて同様の作製を行えば、 $P_r = 1.6 \sim 2.0 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  および  $E_c = 70 \sim 100 \text{ kV}/\text{cm}$ 、書き込み回数が  $10^{12}$  オーダー以上の強誘電体素子を得ることができる。

【0200】なお、上記の強誘電体薄膜は、スピンドル、乾燥、熱処理の過程の工夫（特に形成温度）により、図4に示したような (a) (100) または (010) 配向、(b) (110) 配向、(c) c軸が  $45^\circ$  傾いた配向、(d) (001) 配向をさせることができ



【0203】を得た。次に、マスクーパターニング法により強誘電体薄膜の幅を  $0.3 \mu\text{m}$  に加工した後、酸素ガス雰囲気中スパッタリング法により  $650^\circ\text{C}$  の温度で厚み  $2500 \text{ \AA}$  のペロブスカイト構造の導電性酸化物  $\text{SrRuO}_3$  を強誘電体薄膜の両側に作製して左側電極と右側電極とした。この得られた強誘電体素子の  $P_r$  および  $E_c$  を室温で測定したところ、それぞれ  $1.9 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  および  $70 \text{ kV}/\text{cm}$  の値を示した。また、 $280 \text{ kV}/\text{cm}$  の電圧を反転させて繰り返し回数を測定したところ、 $10^{12}$  回数まで  $P_r$  の特性劣化は認められなかつた。

【0201】また、実施の形態1で作製した  $2000 \text{ \AA}$  の  $\text{TiN}$  層のバリア層を含む  $\text{Si}$  の下地基板上に、実施の形態1と同様の方法で膜厚  $2000 \text{ \AA}$  のc軸が  $45^\circ$  傾いた強誘電体薄膜

【0202】

【化46】

… (化46)

【0203】および  $70 \text{ kV}/\text{cm}$  の値を示した。また、 $280 \text{ kV}/\text{cm}$  の電圧を反転させて繰り返し回数を測定したところ、 $10^{12}$  回数まで  $P_r$  の特性劣化は認められなかつた。

【0204】また、上記の強誘電体薄膜の代わりに

【0205】

【化47】

… (化47)

【0206】の化学構造式の強誘電体薄膜を用いた場合においても、Aサイト、Bサイト、Cサイトに実施の形態2と同様の元素を用いて同様の作製を行えば、 $P_r = 1.6 \sim 2.0 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  および  $E_c = 70 \sim 100 \text{ kV}/\text{cm}$ 、書き込み回数が  $10^{12}$  オーダー以上の強誘電体素子を得ることができる。

【0207】なお、上記の強誘電体薄膜は、スピンドル、乾燥、熱処理の過程の工夫（特に形成温度）により、図5に示したような (a) (100) または (010) 配向、(b) (110) 配向、(c) c軸が  $45^\circ$  傾いた配向、(d) (001) 配向をさせることができ。 (c) c軸が  $45^\circ$  傾いた配向の場合のデータに比べて、(a)、(b)、(d)の場合はそれぞれ  $P_r$  が約  $1.1$  倍増加、約  $1.05$  倍増加、約  $1.1$  倍増加した強誘電体素子を得ることができる。

【0208】（実施の形態4）図7は、本発明にかかる下部電極の内部構成を表わしており、まず実施の形態1と同様に  $75$  下地基板上に、 $600^\circ\text{C}$  に加熱しながらスパッタリング法により厚み  $1000 \text{ \AA}$  の  $\text{Pt}$ 、 $\text{Au}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Mo}$ 、 $\text{W}$  のうちのいずれかの  $7$

4 金属を作製した。次に、酸素ガス雰囲気中、その上に  $450^\circ\text{C}$  に加熱しながらスパッタリング法により厚み  $1000 \text{ \AA}$  の  $\text{TiO}_x$ 、 $\text{VO}_x$ 、 $\text{EuO}$ 、 $\text{CrO}_2$ 、 $\text{MoO}_2$ 、 $\text{WO}_2$ 、 $\text{PhO}$ 、 $\text{OsO}$ 、 $\text{IrO}$ 、 $\text{PtO}$ 、 $\text{ReO}_2$ 、 $\text{RuO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$  のうちのいずれかの  $7$  単一元素の導電性酸化物、最後に  $650^\circ\text{C}$  の温度でスパッタリング法により厚み  $1000 \text{ \AA}$  の  $\text{ReO}_3$ 、 $\text{SrReO}_3$ 、 $\text{BaReO}_3$ 、 $\text{LaTiO}_3$ 、 $\text{SrVO}_3$ 、 $\text{CaCrO}_3$ 、 $\text{SrCrO}_3$ 、 $\text{SrFeO}_3$ 、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  ( $0 < x < 0.5$ )、 $\text{LaNiO}_3$ 、 $\text{CaRuO}_3$ 、 $\text{SrRuO}_3$ 、 $\text{SrTiO}_3$ 、 $\text{BaPbO}_3$  のうちのいずれかの  $7$  ペロブスカイト構造の導電性酸化物を作製した。次にこの得られた下部電極上に、実施の形態1で得られた強誘電体薄膜を作製した。

【0209】さらに、本発明にかかる図8 (a) の上部電極を以下の方で作製した。実施の形態1と同様に酸素ガス雰囲気中スパッタリング法により  $650^\circ\text{C}$  の温度で厚み  $1000 \text{ \AA}$  の  $\text{ReO}_3$ 、 $\text{SrReO}_3$ 、 $\text{BaReO}_3$ 、 $\text{LaTiO}_3$ 、 $\text{SrVO}_3$ 、 $\text{CaCrO}_3$ 、 $\text{SrCrO}_3$ 、 $\text{SrFeO}_3$ 、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  ( $0 < x < 0.5$ )、 $\text{LaNiO}_3$ 、 $\text{CaRuO}_3$ 、 $\text{SrRuO}_3$ 、 $\text{SrTiO}_3$ 、 $\text{BaPbO}_3$  のうちのいずれかの  $7$  ペロブスカイト構造の導電性酸化物を作製した。

5),  $\text{LaNiO}_3$ ,  $\text{CaRuO}_3$ ,  $\text{SrRuO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{BaPbO}_3$ のうちのいずれかの82ペロブスカイト構造の導電性酸化物、その上に酸素ガス雰囲気中450°Cに加熱しながらスパッタリング法により厚み1000Åの $\text{TiO}_x$ ,  $\text{VO}_x$ ,  $\text{EuO}$ ,  $\text{CrO}_2$ ,  $\text{MoO}_2$ ,  $\text{WO}_2$ ,  $\text{PhO}$ ,  $\text{OsO}$ ,  $\text{IrO}$ ,  $\text{PtO}$ ,  $\text{ReO}_2$ ,  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ のうちのいずれかの83単一元素の導電性酸化物、そして600°Cに加熱しながらスパッタリング法により厚み1000Åの $\text{Pt}$ ,  $\text{Au}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{Mo}$ ,  $\text{W}$ のうちのいずれかの84金属の上部電極を形成して、強誘電体素子が得られた。得られた強誘電体素子は、 $P_r = 16 \sim 20 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  および  $E_c = 70 \sim 100 \text{kV}/\text{cm}$ 、書き込み回数が  $10^{12}$  オーダー以上の値を示した。

【0210】また、上記と同様の方法で下部電極、強誘電体薄膜を形成した上に、本発明にかかる図8(b)の上部電極を以下の方法で作製した。実施の形態1と同様に酸素ガス雰囲気中スパッタリング法により650°Cの温度で厚み1000Åの $\text{ReO}_3$ ,  $\text{SrReO}_3$ ,  $\text{BaReO}_3$ ,  $\text{LaTiO}_3$ ,  $\text{SrVO}_3$ ,  $\text{CaCrO}_3$ ,  $\text{SrCrO}_3$ ,  $\text{SrFeO}_3$ ,  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  ( $0 < x < 0.5$ ),  $\text{LaNiO}_3$ ,  $\text{CaRuO}_3$ ,  $\text{SrRuO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{BaPbO}_3$ のうちのいずれかの82ペロブスカイト構造の導電性酸化物、その上に600°Cに加熱しながらスパッタリング法により厚み1000Åの $\text{Pt}$ ,  $\text{Au}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{Mo}$ ,  $\text{W}$ のうちのいずれかの84金属の上部電極を形成して、強誘電体素子が得られた。得られた強誘電体素子は、 $P_r = 16 \sim 20 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  および  $E_c = 70 \sim 100 \text{kV}/\text{cm}$ 、書き込み回数が  $10^{13}$  オーダー以上の値を示した。

【0211】さらに、上記と同様の方法で下部電極を形成した上に、実施の形態2で得られた強誘電体薄膜を形成し、さらにその上に上記と同様の方法で上部電極を形成して強誘電体素子が得られた。得られた強誘電体素子は、 $P_r = 16 \sim 20 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  および  $E_c = 70 \sim 100 \text{kV}/\text{cm}$ 、書き込み回数が  $10^{12}$  オーダー以上の値を示した。

【0212】また、実施の形態3で得られた幅を0.3μm、厚み2500Åに加工された強誘電体薄膜の両側に、次に酸素ガス雰囲気中スパッタリング法により650°Cの温度で厚み2500Åの $\text{ReO}_3$ ,  $\text{SrReO}_3$ ,  $\text{BaReO}_3$ ,  $\text{LaTiO}_3$ ,  $\text{SrVO}_3$ ,  $\text{CaCrO}_3$ ,  $\text{SrCrO}_3$ ,  $\text{SrFeO}_3$ ,  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  ( $0 < x < 0.5$ ),  $\text{LaNiO}_3$ ,  $\text{CaRuO}_3$ ,  $\text{SrRuO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{BaPbO}_3$ のうちのいずれかのペロブスカイト構造の導電性酸化物を形成して、強誘電体素子を作製した。得られた強誘電体素子は、 $P_r = 16 \sim 20 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  および  $E_c = 70 \sim 100 \text{kV}/\text{cm}$ 、書き込み回数が  $10^{12}$  オーダー以上の値を示した。

【0213】さらに、実施の形態3で得られた幅を0.

3μm、厚み2500Åに加工された強誘電体薄膜の両側に、酸素ガス雰囲気中450°Cに加熱しながらスパッタリング法により厚み1000Åの $\text{TiO}_x$ ,  $\text{VO}_x$ ,  $\text{EuO}$ ,  $\text{CrO}_2$ ,  $\text{MoO}_2$ ,  $\text{WO}_2$ ,  $\text{PhO}$ ,  $\text{OsO}$ ,  $\text{IrO}$ ,  $\text{PtO}$ ,  $\text{ReO}_2$ ,  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ のうちのいずれかの単一元素の導電性酸化物を形成して、強誘電体素子を作製した。得られた強誘電体素子は、 $P_r = 16 \sim 20 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  および  $E_c = 70 \sim 100 \text{kV}/\text{cm}$ 、書き込み回数が  $10^{12}$  オーダー以上の値を示した。

【0214】(実施の形態5) 本発明にかかる透明な導電性酸化物の上部電極を、下部電極、強誘電体薄膜の上に、以下の方法で作製した。実施の形態1, 2で得られた下部電極、強誘電体薄膜の上に、酸素ガス雰囲気中450°Cに加熱しながらスパッタリング法により厚み1000Åの $\text{In}_2\text{O}_3$ を作製して、透明な電極を有する強誘電体素子を得た。得られた強誘電体素子は、 $P_r = 17 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  および  $E_c = 100 \text{kV}/\text{cm}$ 、書き込み回数が  $10^{12}$  オーダー以上、および可視域の透過度83%の値を示した。

【0215】また、実施の形態1, 2で得られた下部電極、強誘電体薄膜の上に、酸素ガス雰囲気中450°Cに加熱しながらスパッタリング法により厚み1000Åの $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ITO}$  ( $\text{In}-\text{Sn}-\text{O}$ ),  $\text{ATO}$  ( $\text{Sb}$ ドープした $\text{Sn}$ ),  $\text{FTO}$  ( $\text{F}$ ドープした $\text{Sn}$ ),  $\text{CTO}$  ( $\text{Cd}-\text{Sn}-\text{O}$ )のうちのいずれかの透明な導電性酸化物を形成して、透明な電極を有する強誘電体素子を作製した。得られた強誘電体素子は、 $P_r = 16 \sim 20 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  および  $E_c = 70 \sim 100 \text{kV}/\text{cm}$ 、書き込み回数が  $10^{12}$  オーダー以上、および可視域の透過度83%の値を示した。

【0216】さらに、実施の形態3で得られた幅を0.3μm、厚み2500Åに加工された強誘電体薄膜の両側に、酸素ガス雰囲気中450°Cに加熱しながらスパッタリング法により厚み2500Åの $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ITO}$  ( $\text{In}-\text{Sn}-\text{O}$ ),  $\text{ATO}$  ( $\text{Sb}$ ドープした $\text{Sn}$ ),  $\text{FTO}$  ( $\text{F}$ ドープした $\text{Sn}$ ),  $\text{CTO}$  ( $\text{Cd}-\text{Sn}-\text{O}$ )のうちのいずれかの透明な導電性酸化物を形成して、透明な電極を有する強誘電体素子を作製した。得られた強誘電体素子は、 $P_r = 16 \sim 20 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  および  $E_c = 70 \sim 100 \text{kV}/\text{cm}$ 、書き込み回数が  $10^{12}$  オーダー以上、および可視域の透過度83%の値を示した。

【0217】また、実施の形態3で得られた幅を0.3μm、厚み2500Åに加工された強誘電体薄膜の左側電極に、酸素ガス雰囲気中450°Cに加熱しながらスパッタリング法により厚み2500Åの $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ITO}$  ( $\text{In}-\text{Sn}-\text{O}$ ),  $\text{ATO}$  ( $\text{Sb}$ ドープした $\text{Sn}$ ),  $\text{FTO}$  ( $\text{F}$ ドープした $\text{Sn}$ ),  $\text{CTO}$  ( $\text{Cd}-\text{Sn}-\text{O}$ )のうちのいずれかの透明な導電性酸化物を形成した。右側電極には、実施の形態4と同様

の方法で厚み 2500 Å の單一元素の導電性酸化物、またはペロブスカイト構造の導電性酸化物を作製して、透明な電極を有する強誘電体素子を作製した。得られた強誘電体素子は、 $P_r = 16 \sim 20 \mu C/cm^2$  および  $E_c = 70 \sim 100 kV/cm$ 、書き込み回数が  $10^{12}$  オーダー以上、および可視域の透過度 83% の値を示した。

【0218】(実施の形態6) 実施の形態1～5での強誘電体の作製には、スピンドルコート用出発原料として金属アルコキシドを用いたが、アセチルアセトン金属塩、カルボン酸金属塩、酢酸塩およびナフテン酸またはオクチル酸金属石鹼を出発液としてスピンドルコートしても、同様に強誘電体薄膜を作製することができる。

【0219】また、上記と同様に強誘電体の作製方法として、金属アルコキシド、アセチルアセトン金属塩、カルボン酸金属塩、酢酸塩およびナフテン酸またはオクチル酸金属石鹼を出発液としたディップコート法を用いた場合も上記と同様のプロセスを行えば、同様の強誘電体薄膜を作製することができる。

【0220】さらに、実施の形態1～5での強誘電体薄膜の作製において、酸素ガスを含んだ圧力  $0.02 \sim 10^{-4}$  torr の雰囲気で、スパッタリング法により、形成する温度  $530^{\circ}C$  から  $650^{\circ}C$  の範囲で、成膜時間 1 h 行うことで、膜厚 2500 Å の強誘電体薄膜を得た。

【0221】また、実施の形態1～5での強誘電体薄膜の作製において、酸素ガスを含んだ圧力  $0.3 \sim 10^{-4}$  torr の雰囲気で、上記強誘電体薄膜と同一な組成の焼結体を用いたレーザ蒸着法により、形成する温度  $530^{\circ}C$  から  $650^{\circ}C$  の範囲で、成膜時間 1 h 行うことで、膜厚 2500 Å の強誘電体薄膜を得た。

【0222】また、実施の形態1～5での強誘電体薄膜の作製において、 $\beta$ -ジケトン錯体化合物、フェニル基またはオートリル基の化合物を出発原料とした MOCVD 法を用いた場合も、酸素ガスを含んだ圧力  $0.3 \sim 10^{-4}$  torr の雰囲気で、形成する温度  $530^{\circ}C$  から  $650^{\circ}C$  の範囲で、成膜時間 2 h 行うことで、膜厚 2500 Å の強誘電体薄膜を得た。

【0223】なお、上記のレーザ蒸着法および MOCVD 法においては、励起した酸素（オゾン、ECR またはマイクロ波プラズマ）を含んだ圧力  $0.3 \sim 10^{-4}$  torr の雰囲気で、形成する温度  $500^{\circ}C$  から  $620^{\circ}C$  の範囲で、成膜時間 1～2 h 行うことで、膜厚 2500 Å の強誘電体薄膜を得た。

【0224】さらに、実施の形態1～5での金属、單一元素の導電性酸化物、ペロブスカイト構造の導電性酸化物、透明な導電性酸化物のいずれの作製においても、上記と同様のプロセスを行えば、同様の金属、單一元素の導電性酸化物、ペロブスカイト構造の導電性酸化物、透明な導電性酸化物を作製することができる。

【0225】(実施の形態7) 図9は、本発明にかかる強誘電体メモリーセルの断面図であり、作製方法を以下

に示す。まず、96ソース部および97ドレイン部を持つ  $95 Si$  を基板に用い、これを表面酸化して膜厚 250 Å の  $SiO_2$  膜を形成した。マスクーパターニングして基板中央に 99 凸部  $SiO_2$  膜を作製した。次に、得られた凸部を CVD 法により膜厚 4500 Å の 98 ポリクリスタル  $Si$  を形成し、さらに  $800^{\circ}C$  に加熱しながら厚み 2000 Å の 97 TiN 層のバリア層を作製した。この上に、実施の形態1～6で作製された上部電極、強誘電体薄膜、下部電極からなる構造の強誘電体素子を形成することで、強誘電体メモリーセルを得た。得られた強誘電体メモリーセルは、強誘電体素子の上部電極から下部電極へ、または下部電極から上部電極へ抗電界以上の電圧を印加することで、印加方向に極性の向いた残留分極を得た。この残留分極の向きをそれぞれ“0”または“1”的状態に対応させることにより書き込みが、また抗電界より小さな電圧を印加することで、分極の極性の向きを判断して、“0”または“1”的読み込みができる。そして、得られた強誘電体メモリーセルは、ソース部とドレイン部間の電流を検出することで、“0”または“1”を判別できるメモリーセルである。

【0226】(実施の形態8) 図10は、本発明にかかる強誘電体メモリーセルの断面図であり、作製方法を以下に示す。まず、106ソース部および107ドレイン部を持つ  $105 Si$  を基板に用い、これを表面酸化して膜厚 250 Å の  $SiO_2$  膜を形成した。マスクーパターニングして基板中央に 109 凸部  $SiO_2$  膜を作製した。次に、得られた凸部を CVD 法により膜厚 4500 Å の 1010 ポリクリスタル  $Si$  を形成し、さらに表面酸化して膜厚 250 Å の 108  $SiO_2$  膜を形成して MOS 部トランジスタを作製した。得られた半導体 MOS 部に対抗したキャパシタ部に、まず  $800^{\circ}C$  に加熱しながら厚み 2000 Å の 104 TiN 層のバリア層を作製した。この上に、実施の形態1～6で作製された 101 上部電極、102 強誘電体薄膜、103 下部電極からなる構造の強誘電体素子を形成することで、強誘電体メモリーセルを得た。得られた強誘電体メモリーセルは、実施の形態7と同様に抗電界以上の電圧で得られた強誘電体のヒステリシスを蓄積電化容量の変化で検出できるメモリーセルである。

【0227】また、図11は、上記と同様に発明にかかる強誘電体メモリーセルの断面図であり、作製方法を以下に示す。上記と同様の方法で得られた半導体 MOS 部に対抗したキャパシタ部に、まず  $800^{\circ}C$  に加熱しながら厚み 2000 Å の 114 TiN 層のバリア層を作製した上に、実施の形態1～6で作製された 111 上部電極、112 強誘電体薄膜、113 下部電極からなる構造の強誘電体素子を形成することで、強誘電体メモリーセルを得た。上記と同様の動作を行えば、蓄積電化容量の変化を同様に検出できるメモリーセルである。

【0228】実施の形態7、8で得られた強誘電体メモ

リーセルは、複数個組み合わせて非接触型読み出し、または書き込みメモリーに用いることができる。

【0229】また、実施の形態1、2で得られた強誘電体薄膜は、 $P_r$ の温度変化量である $\gamma = 3.0 \sim 7.5 \times 10^{-3} \text{ C/cm}^2 \text{ K}$ の熱電係数を示した。この得られた強誘電体薄膜は、温度変化に対する表面電荷量の変化を用いた熱電型赤外線検出センサーに用いることができる。

【0230】また、実施の形態5で得られた透明な電極を有する強誘電体素子は、可視域の波長を持つHe-N<sub>e</sub>レーザーをチョッパーを用いてパルス化させた光に同 (AO)<sup>2+</sup>(By-1CyO<sub>3y+1</sub>)<sup>2-</sup>

【0233】(但し $y = 2, 3, 4, 5$ )の化学構造式で表わされるペロブスカイト構造の強誘電体薄膜で、Aサイト、および結晶格子を構成するBサイト、分極を発生するCサイトにイオン半径の異なる元素を組み合わせることで結晶格子に任意の大きな歪みを与えた高い自発分極および小さな抗電界を有する強誘電体薄膜を電極で挟んだ構造の強誘電体素子を提供することができた。また、二層のB<sub>i</sub>-O層を含むペロブスカイト構造の強誘電体薄膜では、B<sub>i</sub>サイト、および結晶格子を構成するBサイト、分極を発生するCサイトにイオン半径の異なる元素を組み合わせることで結晶格子に任意の大きな歪みを与え、その結果高い自発分極および小さな抗電界を有する強誘電体薄膜を電極で挟んだ構造の強誘電体素子を提供することができた。

【0234】強誘電体薄膜の両側に電極を具備したブレーナー型構造の強誘電体素子を提供できた。

【0235】さらに、上記強誘電体素子を半導体電界トランジスタ構造および半導体MOS構造に組み込むことで、読み出しおよび書き込みを検出する強誘電体メモリーセルを形成できた。

【0236】以上、高集積度な強誘電体素子、メモリーセルを実現できるだけでなく、光センサー、熱電型赤外線センサーの非接触型システムへの応用を図れる効果がある。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の強誘電体薄膜の結晶構造図である。

【図2】本発明の強誘電体薄膜の結晶構造図である。

【図3】本発明の強誘電体素子を示す断面図である。

調して発生電圧を検出できる非接触型検出システムに用いることができる。透明な電極が透過できる波長の光ならば上記と同様に非接触型検出システムに用いることができる。

#### 【0231】

【発明の効果】以上のように、集積度の高い強誘電体素子を得るために、自発分極の結晶異方性のないブロッキング層が一層の

#### 【0232】

#### 【化48】

… (化48)

【図4】本発明の強誘電体薄膜の結晶配向の模式図である。

【図5】本発明の強誘電体薄膜の結晶配向の模式図である。

【図6】本発明の強誘電体素子を示す断面図である。

【図7】本発明の下部電極の内部構成を示す断面図である。

【図8】本発明の上部電極の内部構成を示す断面図である。

【図9】本発明の強誘電体メモリーを示す断面図である。

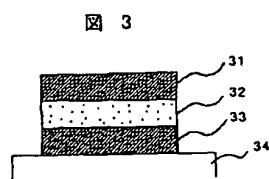
【図10】本発明の強誘電体メモリーを示す断面図である。

【図11】本発明の強誘電体メモリーを示す断面図である。

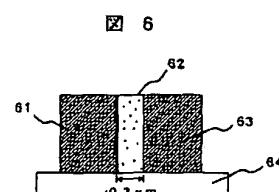
#### 【符号の説明】

31, 91, 101, 111…上部電極、32, 41, 51, 62, 71, 81, 92, 102, 112…強誘電体薄膜、33, 93, 103, 113…下部電極、34, 42, 52, 75…下地基板、61…左側電極、63…右側電極、72, 82…ペロブスカイト構造の導電性酸化物、73, 83…単一元素の導電性酸化物、74, 84…金属、94, 104, 114…TiN、95, 105, 115…Si、96, 106, 116…ソース部、97, 107, 117…ドレイン部、98…ポリクリスタルSi、99, 108, 109, 118, 119…SiO<sub>2</sub>、1010, 1110…金属層。

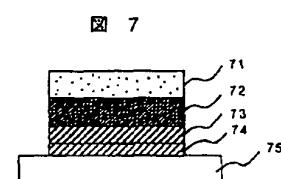
【図3】



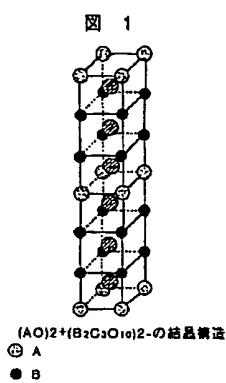
【図6】



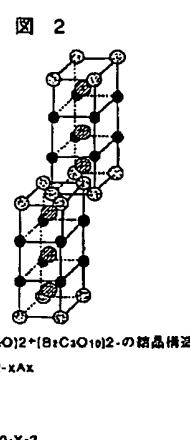
【図7】



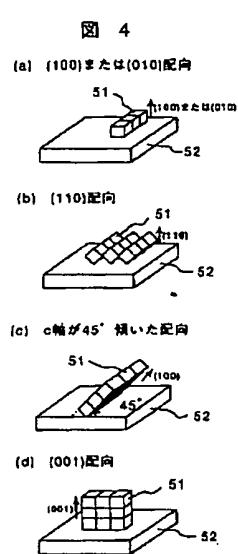
【図1】



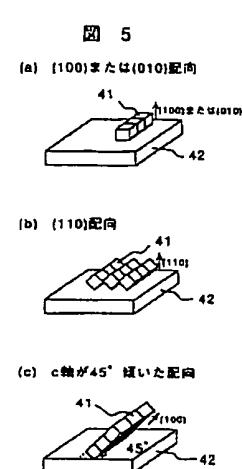
【図2】



【図4】



【図5】



【図8】

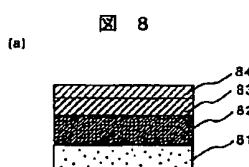
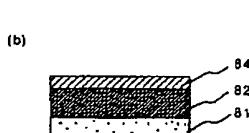


図 8



【図9】

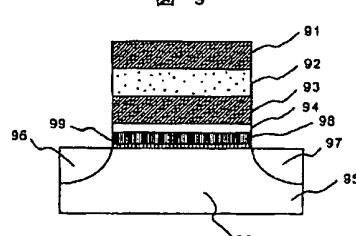
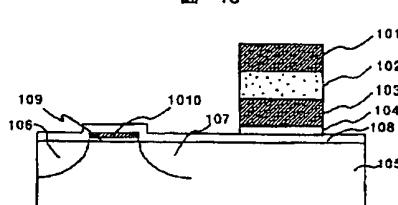


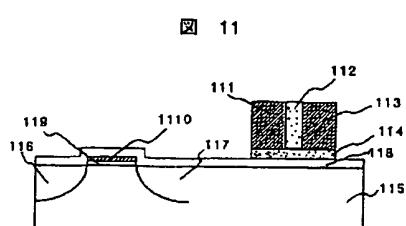
図 9

【図10】



半導体MOS構造

【図11】



半導体MOS部

フロントページの続き

(51) Int.C1. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C O 1 G	35/00		C O 1 G 35/00	C
37/00			37/00	B
39/00			39/00	
41/00			41/00	
49/00			49/00	
51/00			51/00	
G O 1 J	5/02		G O 1 J 5/02	P
H O 1 B	5/14		H O 1 B 5/14	A

(72) 発明者 高橋 研

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株  
式会社日立製作所日立研究所内

(72) 発明者 前田 邦裕

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株  
式会社日立製作所日立研究所内